Zur Kinetik des Ionenaustausches Calcium-Strontium im Hydroxylapatit

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften
der Mathematisch-naturwissenschaftlichen Fakultät
der Eberhard-Karls-Universität zu Tübingen

vorgelegt von

ADOLF EHRET
aus Freiburg/Brg.

1962

7065

Zur Kinetik des Ionenaustausches Calcium - Strontium im Hydroxylapatit

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften
der Mathematisch-naturwissenschaftlichen Fakultät
der Eberhard-Karls-Universität zu Tübingen

vorgelegt von
A D O L F E H R E T
aus Freiburg/Brg.

1962

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Tag der mündlichen Prüfung: 14. Dezember 1961
Dekan: Prof. Dr.-Ing. W. Braunbek
1. Berichterstatter: Prof. Dr.-Ing. A. Knappwost
2. Berichterstatter: Prof. Dr.-Ing. W. Rüdorff

Meinem verehrten Lehrer, Herrn
Prof. Dr. A. K n a p p w o s t
danke ich herzlich für die Über-
lassung des Themas und für die
jederzeit wohlwollende Förde-
rung dieser Arbeit.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41549606_0047

Inhaltsverzeichnis

Seite

Einleitung 1

Herstellung von Hydroxylapatit verschiedener Korngröße 4

Prüfung des Hydroxylapatites 6

Bestimmung der spezifischen Oberfläche 8

Meß- und Analysenprinzip 11

Langzeitversuche 23

Die Randkonzentration 29

Theoretische Behandlung des Diffusionsproblems 36

Deutung der Versuchsergebnisse 44

Zusammenfassung 62

Literaturverzeichnis 64

Einleitung und Problemstellung.

Von den verschiedenen Calciumphosphaten besitzt der Hydroxylapatit $Ca_5(PO_4)_3OH$ die größte Bedeutung, da er einerseits der Hauptbestandteil der mineralischen Knochen- und Zahnsubstanz ist und andererseits eine erhebliche Austauschkapazität für einen Kationen- und Anionenaustausch besitzt. Der Prototyp der in der Natur vorkommenden Apatite ist der Fluorapatit: $Ca_5(PO_4)_3F$.

Die Apatitstruktur wurde unabhängig von einander durch M e h m e l [1] und N a r a y - S z a b o [2] 1930 aufgeklärt und später von H e n d r i c k s und Mitarbeitern [3] und B e v e r s - M c I n t y r e [4] bestätigt. Im Apatitgitter können einzelne Ionen durch verschiedene andere ersetzt sein. Das folgende Schema gibt einige der wichtigsten Austauschmöglichkeiten wieder [5]:

$$Ca^{++} \rightleftharpoons Sr^{++}$$
$$Ca^{++} \rightleftharpoons Ba^{++}$$
$$Ca^{++} \rightleftharpoons Pb^{++}$$
$$PO_4^{---} \rightleftharpoons AsO_4^{---}$$
$$PO_4^{---} \rightleftharpoons VO_4^{---}$$
$$OH^{-} \rightleftharpoons F^{-}$$

Schon lange ist bekannt, daß die in der Natur vorkommenden Apatite vielfach eine Mischzusammensetzung im obigen Sinne aufweisen [6]. Dafür werden von verschiedenen Forschern [7][8] Adsorptions- und Oberflächenreaktionen verantwortlich gemacht.

Nach vielen Vorarbeiten anderer Forscher gelang zuerst H a y e k [9] die Entwicklung einer Methode zur Reindarstellung von Hydroxylapatit , bei der die bei der Fällung des Apatits entstehenden Fremdsalze absublimiert werden. Strontiumapatit konnte bereits seit einiger Zeit synthetisch hergestellt werden [10][11][12], aber erst in neuerer Zeit zeigten H a y e k und P e t t e r [13] und unabhängig davon C o l l i n [14], daß eine lückenlose Mischkristallreihe zwischen den Hydroxylapatiten des Calciums und des Strontiums besteht.

K n a p p w o s t und S i c k haben nach einer leicht abgewandelten Methode [15] durch Variation der Fällungsbedingungen Hydroxylapatit von verschiedener Korngröße, d.h. verschiedener spezifischer Oberfläche hergestellt. Diese Methode wurde am hiesigen Institut laufend verbessert [16)17)] mit dem Ziel, Hydroxylapatite von möglichst verschieden großen Einzelkristallen zu synthetisieren.

In früheren Arbeiten wurde von K n a p p w o s t und Mitarbeitern bereits der Ionenaustausch $OH^- \rightleftharpoons F^-$ an Hydroxylapatit untersucht [15)18)] und klar erkannt, daß der Austausch nicht nur an der Kristalloberfläche erfolgt, sondern daß es sich dabei im wesentlichen um einen Volumeneffekt handelt.

Während der Ionenaustausch $OH^- \rightleftharpoons F^-$ am Apatit schon seit langem technisch zur Entfluorierung von stark fluorhaltigem Trinkwasser ausgenutzt wird [19], erlangte der Ionenaustausch $Ca^{++} \rightleftharpoons Sr^{++}$ erst mit dem Beginn der Nutzbarmachung der Kernenergie größeres Interesse und medizinische Bedeutung. Das bei der Kernspaltung von Uran und anderem spaltbaren Material mit sehr großer relativer Häufigkeit entstehende radioaktive Strontiumisotop Sr-90 [20] wird bei einer Inkorporation im menschlichen Körper teilweise in das Skelett eingebaut und ruft schon bei geringsten Konzentrationen im Laufe der Zeit schwerste Strahlenschäden hervor. Es läßt sich abschätzen [21], daß die gerade noch zu tolerierende Maximalmenge an Sr-90, die im menschlichen Körper im Laufe des gesamten Lebens inkorporiert werden darf, ein Mikro-Curie, d.h. in diesem Falle etwa $5 \cdot 10^{-9}$ Gramm beträgt. Diese überraschend geringe Menge ergibt sich einmal aus der großen Halbwertszeit des Isotopes von etwa 20 Jahren, zum andern aus der Erfahrungstatsache, daß einmal in das Skelett eingebautes Strontium praktisch nicht wieder ausgeschieden wird. Die biologische Halbwertszeit ist also nicht viel kleiner als die physikalische Halbwertszeit. Deshalb ist das Isotop Sr-90 das gefährlichste aller künstlichen Radioisotope [22], die Transurane ausgenommen, und das Problem seiner Dekorporierung ist von höchstem Interesse.

Beim Einbau des Strontiums in das Skelett handelt es sich um einen Ionenaustausch im Hydroxylapatit im Sinne der Reaktionsgleichung

$$Ca_5(PO_4)_3OH + n\ Sr^{++} \rightleftharpoons Sr_nCa_{5-n}(PO_4)_3OH + n\ Ca^{++} \qquad (1)$$

Nach N e u m a n n und Mitarbeitern [23] sollen sich Calciumionen an der Apatitoberfläche und im Kristallinnern im Verhältnis 1 : 1 gegen Strontiumionen austauschen lassen. Da der Durchmesser der Strontiumionen nur unwesentlich größer als der Durchmesser der Calciumionen ist [24], erscheint an der Kristalloberfläche der Ionenaustausch $Ca^{++} \rightleftharpoons Sr^{++}$ nicht behindert zu sein. Der Austausch im Kristallinnern setzt aber die Möglichkeit einer Diffusion der Strontiumionen im Apatit voraus.

In der vorliegenden Arbeit soll untersucht werden, ob neben einem Oberflächenaustausch auch ein Volumenaustausch für den Prozeß $Ca^{++} \rightleftharpoons Sr^{++}$ in Versuchszeiten der Größenordnung ein Tag abläuft, wobei die Kinetik beider Anteile getrennt studiert werden soll. Der sich dafür anbietende Weg ist das Studium des Ionenaustausches an Apatiten verschiedener spezifischer Oberfläche und damit verschiedener Kristallgröße mit radioaktiv markierten Strontiumionen, wodurch die Trennung von Oberflächenaustausch und Volumenaustausch experimentell direkt möglich ist.

Herstellung von Hydroxylapatit verschiedener Korngröße.

Die in dieser Arbeit verwendeten Hydroxylapatite wurden nach einem Verfahren gefällt, das es im Gegensatz zur Vorschrift von **H a y e k** [9] ermöglicht, Apatite verschiedener spezifischer Oberflächen durch Variation der Fällungstemperatur zu erhalten. Zwei Ausgangslösungen L I und L II, von denen die eine die Calciumkomponente, die andere die Phosphatkomponente enthält, beide alkalisch (p_H zwischen 11 und 12), tropften langsam in gleichen stöchiometrischen Mengen in ein Fällungsbad. Im Gegensatz zu den Bedingungen bei **H a y e k** bestand dieses aus einer alkalischen $Ca(NO_3)_2$-Lösung L III, $11 < p_H < 12$, damit bei der Fällung immer Ca-Ionen in großem Überschuß vorhanden waren, wodurch die Bildung von Hydroxylapatit, der von allen Calciumphosphaten das größte Ca^{++} : $(PO_4)^{---}$-Verhältnis besitzt, stark bevorzugt wird. Diese Vorsichtsmaßnahme soll die intermediäre Bildung von Ca H PO_4 verhindern. Um Apatite verschiedener Korngröße und Volumina zu erhalten, wurde bei verschiedenen Temperaturen der Fällungslösung L III gearbeitet.

Die Ausgangslösungen waren bei allen Apatiten gleich. Sie enthielten, den stöchiometrischen Verhältnissen entsprechend, auf einen Liter wässriger Lösung folgende Substanzmengen:

L I : 65,1 g K_2HPO_4 + 20,0 g KOH

L II : 147,3 g $Ca(NO_3)_2 \cdot 4\ H_2O$ + 100 ml NH_4OH (25 %, Dichte 0,91 g/cm^3)

L III : 147,3 g $Ca(NO_3)_2 \cdot 4\ H_2O$ + 100 g NH_4NO_3 + 500 ml NH_4OH (Dichte 0,91 g/cm^3)

Alle Lösungen wurden mit CO_2-freiem Wasser hergestellt, das NH_4OH über $Ca(OH)_2$ aufbewahrt, um die Bildung von Karbonaten auszuschließen.

Die Fällungstemperatur T und die nach der im übernächsten Abschnitt beschriebenen Methode bestimmten spezifischen Oberflächen F sowie die kalorimetrisch ermittelten Benetzungswärmen H_o sind in Tabelle I zusammengestellt.

Tabelle I

Hydroxylapatit	T	H_o	F
HA I	32 °C	19,7 cal/g	73,3 m^2/g
HA II	82 "	17,4 "	64,7 "
HA III	71 "	13,5 "	50,2 "
HA IV	81 "	7,9 "	29,4 "
HA V	32 "	7,8 "	29,2 "

Die Apatite wurden nach der Fällung mehrmals mit kochendem Wasser ausgewaschen, dazwischen jeweils abzentrifugiert. Der Hydroxylapatit HA V, der wie der Apatit HA I gefällt wurde, war nach dem Auswaschen acht Stunden gekocht worden.

Zur Konservierung gegen Kristallwachstum und Sammelkristallisation wurden alle Apatite in einer Suspension von Isopropylalkohol und Wasser (1 : 2) bei Temperaturen um 0 °C aufbewahrt.

Von jeder Suspension wurde der Apatitgehalt durch Eindampfen eines quasi-homogenen Volumens bestimmt.

Prüfung des Hydroxylapatites.

Da die Reinheit des nach dieser Methode hergestellten Hydroxylapatites in früheren Arbeiten mehrfach geprüft wurde, konnte auf eine erneute Untersuchung des chemischen Reinheitsgrades verzichtet werden.

Die Debeye-Scherrer-Aufnahmen zeigten in allen Linien eine einwandfreie Übereinstimmung mit einer Vergleichsaufnahme von natürlichem Hydroxylapatit. Die Gitterkonstanten stimmen mit den in der Literatur angegebenen Werten innerhalb der Meßgenauigkeit überein. Die neuesten Zahlenwerte sind [25]:

a = 9,44 Å (H. S t r u n z, Min. Tabellen)
C = 6,95 Å (" ")

Wichtig erschien uns die Sichtbarmachung einzelner Kristalle durch elektronenoptische Abbildungen. Ziel dieser Untersuchungen sollte einmal ein Größenvergleich der Einzelkristalle der verschiedenen Apatite sein, nach Möglichkeit sollte auch innerhalb einer Apatitsuspension die Größenverteilung untersucht werden. Die vorliegenden Aufnahmen Abb. 1 - 5 erlauben zwar diese Untersuchungen nicht, da nicht genügend Einzelkristalle vollkommen sichtbar sind. Immerhin kann man erkennen, daß die Kristalle eines Apatites untereinander hinsichtlich Länge und Durchmesser etwa gleich sind. Das Verhältnis Länge : Durchmesser, $f = h/2r$, beträgt etwa 5 - 6. Ferner zeigt sich deutlich, daß die Größe der Einzelkristalle mit zunehmender spezifischer Oberfläche abnimmt.

Interessant ist der Vergleich der Aufnahmen von Apatit HA IV und HA V. Beide ergaben bei der Oberflächenbestimmung den gleichen Wert. Der Apatit HA V entstand jedoch aus dem Apatit HA I durch achtstündiges Kochen. Seine Kristalle sind wesentlich besser ausgebildet und zeigen eher ideale Kristallformen. Man darf wohl annehmen, daß der Apatit HA V sich vor den anderen Apatiten durch eine geringere Anzahl von Fehlstellen auszeichnet.

Zu weitergehenden Aussagen reichen die vorliegenden elektronen-mikroskopischen Aufnahmen jedoch nicht aus.

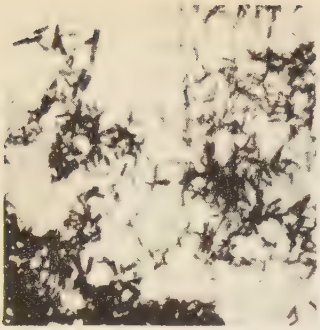


Abb. 1 HA I

Abb. 2 HA II

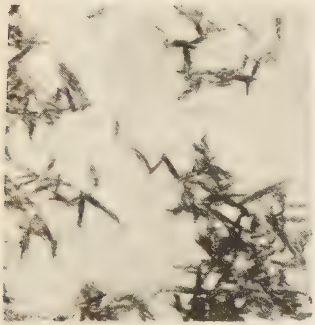


Abb. 3 HA III

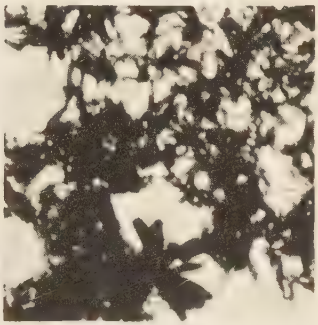


Abb. 4 HA IV

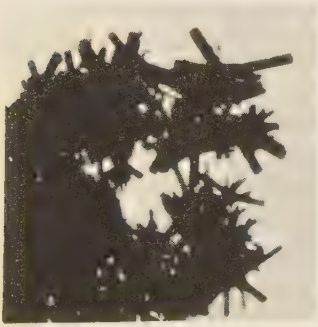


Abb. 5 HA V

Abb. 1 - 5 Ausschnitte aus den elektronenmikroskopischen Aufnahmen der Hydroxylapatite bei 20 000-facher Linearvergrößerung. +)

+) für das freundliche Entgegenkommen bei der Herstellung dieser Aufnahmen möchten wir Herrn Prof. Dr. G. Möllenstedt herzlich danken.

Bestimmung der spezifischen Oberfläche.

Die spezifische Oberfläche der einzelnen Apatite wurde aus der kalorimetrisch gemessenen Benetzungsenthalpie H_o mittels der Gibbs-Helmholtz schen Gleichung für Benetzungsreaktionen bestimmt, die bei vollständiger Benetzung

$$H_o = F \left[\left(\sigma_{SV} - T \frac{\partial \sigma_{SV}}{\partial T} \right) - \left(\sigma_{SL} - T \frac{\partial \sigma_{SL}}{\partial T} \right) \right] \qquad (2)$$

bzw.

$$H_o = F \left[\left(\sigma_{SV} - \sigma_{SL} \right) - T \frac{\partial (\sigma_{SV} - \sigma_{SL})}{\partial T} \right] \qquad (2a)$$

lautet. Dabei bedeuten F die spezifische Oberfläche, σ_{SV} die freie Grenzflächenenergie Festkörper - Vakuum, σ_{SL} die freie Grenzflächenenergie Festkörper - Lösungsmittel und T die absolute Temperatur.

Da die Benetzungswärme nach Gl. 2 der spezifischen Oberfläche direkt proportional ist, gestattet diese Beziehung, verschiedene Apatite bezüglich ihrer spezifischen Oberflächen miteinander zu vergleichen.

Wie Landt [26] und gleichzeitig Harkins und Jura [27] gezeigt haben, läßt sich in Gl. 2a die Differenz der freien Oberflächenenergien in der Form

$$\sigma_{SV} - \sigma_{SL} = K_A \, \sigma_L \qquad (3)$$

schreiben. σ_L ist die freie Oberflächenenergie der Benetzungsflüssigkeit, K_A die Adhäsionskonstante des Systems Apatit - Benetzungsmittel, die in erster Näherung temperaturunabhängig ist.

Damit lautet die Gibbs-Helmholtz sche Gleichung:

$$H_o = F K_A \left(\sigma_L - \frac{\partial \sigma_L}{\partial T} \right) = F K_A E_L . \qquad (4)$$

$$E_L \equiv \sigma_L - T \frac{\partial \sigma_L}{\partial T} \qquad (4a)$$

ist die totale Oberflächenenergie der Benetzungsflüssigkeit. Sie liegt für viele Flüssigkeiten tabelliert vor und beträgt z. B. für Wasser, das wir bei unseren Messungen als Benetzungsflüssigkeit benutzten, 119 erg/cm^2 bei 20 °C.

Die Beziehung (4) wurde von Landt geprüft, indem er ihre Ergebnisse mit den durch Gasadsorptionsmethoden ermit-

telten Werten verglich, wobei sich eine gute Übereinstimmung ergab.

Die Adhäsionskonstante K_A muß für jedes System bestimmt werden. Für die Benetzung von Hydroxylapatit mit Wasser ermittelten K n a p p w o s t und S i c k [15] den Wert $K_A = 9{,}5$. Für die spezifische Oberfläche von Apatiten ergibt sich damit die Beziehung

$$F = \frac{H_o}{K_A E_L} = \frac{H_o}{9{,}5 \cdot 119} \quad \left[cm^2/g\right],$$

wenn H_o in erg/g gemessen wird. Mißt man, wie üblich, die Benetzungsenthalpie in cal/g, so lautet die entsprechende numerische Beziehung

$$F = 3{,}71 \cdot H_o \quad \left[m^2/g\right]$$

Die Benetzungsenthalpie wurde in einem normalen Kalorimeter gemessen, dessen Wasserwert durch Lösen von KCl bestimmt worden war. Alle Apatite wurden unmittelbar vor der Oberflächenbestimmung in gleicher Weise bei etwa 320 °C zwei Stunden lang in Glasampullen getrocknet. Eine Vakuumpumpe saugte Gas- und Wasserreste ab, nach dem Trockenprozeß wurden die Ampullen abgeschmolzen und im Kalorimeter zerstört.

Die für die verschiedenen Apatite bestimmten spezifischen Oberflächen und die Benetzungsenthalpien sind bereits in Tabelle I aufgeführt. Sie stellen Mittelwerte aus mindestens drei Messungen dar. Aufgrund langjähriger Erfahrungen bei der Anwendung dieser Methode im hiesigen Institut lassen sich die Werte der Benetzungsenthalpien auf etwa 2 - 3 % genau bestimmen.

Folgende Überschlagsrechnung zeigt, daß die von uns ermittelten Werte wenigstens größenordnungsmäßig richtig sind: Für den Hydroxylapatit HA I lassen sich die Länge h und der Durchmesser 2 r der einzelnen Kristalle aus der elektronenmikroskopischen Aufnahme Abb. 1 entnehmen. Nimmt man an, daß es sich bei den einzelnen Kristallen statt um sechskantige prismatische Säulen um Zylinder gleicher Dimensionen handelt, so ergibt sich die spezifische Oberfläche von 1 Gramm Hydroxylapatit zu

$$F = \frac{2\pi r^2 + 2\pi r h}{\pi r^2 h \varrho} \quad . \qquad (9)$$

Mit den grob abgeschätzten Mittelwerten h = 1 000 Å und r = 100 Å , sowie der Dichte des Apatites $\varrho = 3{,}2\ g/cm^3$ erhält man für die spezifische Oberfläche den Wert

$$F = 69\ \ m^2/g,$$

während sich aus der Benetzungsenthalpie die spezifische Oberfläche zu 73,3 m^2/g errechnete.

Ein weiterer Beleg für die richtige Größenordnung der kalorimetrisch bestimmten Werte wird in einem späteren Abschnitt gegeben, wo aus der Zahl der an der Oberfläche der Apatitkristalle adsorbierten Strontiumionen die spezifische Oberfläche abgeschätzt wird.

Die Absolutwerte der spezifischen Oberfläche benötigen wir lediglich zur Berechnung der Diffusionskonstanten, die sich prinzipiell aus unseren Versuchsergebnissen auch nur größenordnungsmäßig berechnen lassen. Die Genauigkeit unserer Oberflächenwerte ist dazu hinreichend. Im übrigen brauchen wir zur Deutung unserer Versuchsergebnisse nur die relativen Werte der spezifischen Oberfläche der einzelnen Apatitsuspensionen, die durch die kalorimetrisch bestimmten Benetzungsenthalpien genügend genau bekannt sind.

Meß- und Analysenprinzip.

Ziel der Versuche war, den zeitlichen Verlauf des Austauschgrades $Sr^{++} \rightleftharpoons Ca^{++}$ an Hydroxylapatit bei konstanter Temperatur zu ermitteln. Wenn möglich sollte die Versuchsdauer so lang gewählt werden, daß sich das Austauschgleichgewicht einstellen konnte. Orientierende Vorversuche zeigten jedoch, daß dies nach etwa 5 Tagen noch nicht der Fall war.

Der quantitative Nachweis des von Hydroxylapatit aufgenommenen Strontiums ist bei Verwendung von Strontiumnitratlösungen, die mit radioaktiven Strontiumionen markiert sind, besonders leicht durchzuführen, da in diesem Falle die chemische Verwandtschaft des im großen Überschuß vorhandenen Calciums den Nachweis nicht stört. Zur Markierung stehen zwei Strontiumisotope geeigneter Halbwertszeit und Strahlungsenergie zu Verfügung [29]:

Sr - 89 zerfällt mit 50 Tagen Halbwertszeit unter ß-Emission (Maximalenergie 1,46 MeV). Nur 0,02 Prozent der Zerfälle erfolgen unter Emission von γ- Quanten der Energie 0,91 MeV. Die Tochtersubstanz, Y - 89, ist stabil.

Als zweites radioaktives Isotop käme Sr - 90 in Frage. Infolge seiner hohen Halbwertszeit von etwa 20 Jahren ist es wesentlich gefährlicher als Sr - 89. Seine Anwendung erfordert einen ungleich höheren Aufwand an Schutzmaßnahmen. Außerdem ist die Tochtersubstanz Y - 90 selbst radioaktiv. Deren Halbwertszeit beträgt 64 Stunden, liegt also in der Größenordnung unserer Versuchsdauer, was zu erheblichen Schwierigkeiten bei der Ausmessung und Auswertung der Proben führt. Aus diesen Gründen wurde zu unsern Versuchen ausschließlich Sr - 89 verwendet.

Das Isotop Sr - 89 tritt einmal als Spaltprodukt von Uran und anderem spaltbarem Material [29] auf, kann also "trägerfrei" erhalten werden. Allerdings ist es dann in geringem Maße mit Sr - 90 verunreinigt, dessen radioaktive Tochtersubstanz bei der Ausmessung störend wirkt. Sr - 89, das frei von Sr - 90 ist, erhält man durch Neutroneneinfang von Sr - 88, dem im natürlichen Strontium häufigsten Isotop.

Es entsteht nach der Reaktionsgleichung [29]

$$Sr - 88\ (n, \gamma)\ Sr - 89.$$

Als Targetmaterial wurde spektroskopisch reines $SrCO_3$ verwendet. Neben Sr - 89 entstehen noch mit geringerem Anteil Sr - 85 und Sr - 87m. Das erste hat mit 65 Tagen eine Halbwertszeit in derselben Größenordnung wie Sr - 89; das metastabile Sr 87m dagegen zerfällt mit einer Halbwertszeit von 2,9 Stunden. Seine Aktivität ist also nach wenigen Tagen praktisch vollkommen abgeklungen. Kohlenstoff und Sauerstoff aus der Karbonatgruppe des Targetmaterials werden durch thermische Neutronen nicht aktiviert.

Nach einer vierwöchigen Neutronenbestrahlung im Kernreaktor mit einer Dichte des Neutronenflußes von 10^{12} Neutronen/cm^2 s beträgt die Aktivität von 30 g $SrCO_3$ etwa 6 mC. Das bedeutet, daß auf ca. 10^7 Sr - Ionen ein radioaktives Isotop entfällt. Die Nachweisempfindlichkeit der verwendeten Zählrohranordnung war so, daß $10^{-3}\ \mu$C eine Strahlungsintensität ergaben, die etwa zehnmal höher als der Nulleffekt war. Zu Beginn der Versuche entsprach dies etwa $5 \cdot 10^{-6}$ g Sr.

Die Reinheit des radioaktiven $SrCO_3$ wurde zunächst durch direkte Messung der Halbwertszeit am Ausgangsmaterial bestätigt. Da diese Kontrolle jedoch Verunreinigungen von weniger als 1 Prozent Sr-90 bzw. Y-90 nicht erfaßt, wenn man den Abfall der Aktivität nicht über ein Mehrfaches der Halbwertszeit des Sr - 89 verfolgt, wurde außerdem die Halbwertszeit an einer Probe von Hydroxylapatit, die einige Tage in einer aktiven Strontiumnitratlösung suspendiert war, bestimmt. Es ergab sich, daß auch diese Probe die gleiche Zerfallszeit zeigte wie die Ausgangslösung. Außerdem bestimmten wir noch die praktische Reichweite der ß - Strahlung durch Absorptionsmessungen mit Aluminiumfolien. Nach der Featherschen Formel [30] errechnet sich hieraus eine Maximalenergie von 1,46 MeV, in Übereinstimmung mit der von Sr - 89.

Damit war die Identität des radioaktiven Ausgangsmaterials gesichert und eine Verfälschung der Meßergebnisse durch andere radioaktive Verunreinigungen des $SrCO_3$ ausgeschlossen.

Der Ionenaustausch an den Apatiten HA I - HA IV wurde bei verschiedenen Verhältnissen der Calcium- und Strontiumionenkonzentration aber konstanter Gesamtkonzentration in der Außenlösung durchgeführt. Dazu wurde jeweils 1,0 g Hydroxylapatit auf 1000 g Wasser mit entsprechenden Mengen an $Sr(NO_3)_2$ und $Ca(NO_3)_2 \cdot 4\ H_2O$ suspendiert. Zu verschiedenen Zeiten wurden Proben von 20 - 40 ml entnommen und abfiltriert. Da wir mit Außenlösungen arbeiteten, die durch radioaktive Sr - Ionen markiert waren, ergaben sich zwei Möglichkeiten den Filterrückstand, den Hydroxylapatit, auszuwaschen: Wurde nur mit reinem Wasser ausgewaschen, so erfaßte man bei der Vermessung der einzelnen Apatitproben nach dieser Behandlung sowohl die Sr - Ionen, die ins Kristallinnere eindiffundiert waren, als auch die, die nur an der Kristalloberfläche adsorbiert waren. Es tritt zunächst eine Lösung der Oberflächenionen und dann eine Rückdiffusion aus dem Kristallinnern in die Oberfläche ein. Da die Löslichkeit des Apatites mit 10^{-5} Mol/Liter bei 20 °C sehr gering und mithin die Lösungsgeschwindigkeit ebenfalls sehr gering ist, ist die Entaktivierung des Apatites, selbst die der Oberfläche, in Zeiten der Größenordnung einiger Minuten extrem klein. Erfolgte das Auswaschen jedoch, nach kurzem Spülen mit reinem Wasser, mit einer Lösung derselben Zusammensetzung und Konzentration wie in der Außenlösung, allerdings ohne Zusatz an radioaktiven Sr - Ionen, so gelang es schon nach sehr kurzer Zeit (1 bis 10 Minuten) alle an der Oberfläche des Hydroxylapatites angelagerten radioaktiven Sr - Ionen zu desorbieren also gegen inaktives Sr auszutauschen. Zur Messung gelangten in diesem Falle nur die ins Kristallinnere eindiffundierten Sr - Ionen. Durch diese beiden Möglichkeiten der Probenbehandlung gelang es, Oberflächenadsorption und Volumeneffekte experimentell direkt zu trennen.

Nach dem Auswaschen wurden die Proben im Trockenschrank bei 130 °C wenigstens 12 Stunden getrocknet und nach dem Auswiegen vermessen.

Die Ionenkonzentration der Außenlösung wurde so hoch gewählt, daß durch die Austauschvorgänge am Hydroxylapatit keine wesentliche Abnahme des Strontiumgehaltes der Lösung eintrat. Es zeigte sich, daß diese weniger als 2 % betrug, wenn in einem Liter einer 0,1 n - Lösung ein Gramm Hydroxylapatit der größten spezifischen Oberfläche (HA I) und damit der größten Austauschkapazität suspendiert wurde.

Austauschanordnung und Meßanlage.

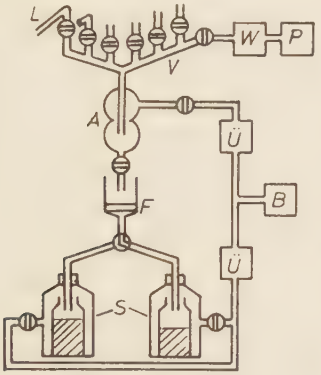
Da der Ionenaustausch mit radioaktiven Lösungen durchgeführt wurde, mußte die Versuchsapparatur, in der sich diese Lösungen befanden, nach besonderen Gesichtspunkten aufgebaut werden. Wegen des geringen Anteils von γ - Strahlung und der leichten Absorbierbarkeit der ß - Strahlen brauchten zum Schutz gegen eine Bestrahlung von außen keine wesentlichen Vorkehrungen getroffen werden, zumal sich die Lösungen während des gesamten Versuches in einem mit Wasser gefüllten Thermostaten befanden, der den weitaus größten Teil der Strahlung absorbierte. So konnte in allen zugänglichen Bereichen der Apparatur keine unzulässig hohe Strahlungsintensität gemessen werden.

Größte Sorgfalt mußte jedoch den Schutzmaßnahmen gewidmet werden, die eine Inkorporation von radioaktivem Strontium im menschlichen Körper oder eine Verseuchung des Laborraumes unmöglich machen sollte. Die inkorporierte Menge an Sr - 89 darf im Laufe des gesamten Lebens 2 μC nicht übersteigen [22]. Dieser Wert entspricht etwa 10 mg des verwendeten Strontiumkarbonates. Da sich die Versuchsdauer und damit der Umgang mit hochaktiven Lösungen über mehrere Monate erstreckte, bedeutet dies, daß alle direkten Kontaktmöglichkeiten mit den radioaktiven Lösungen auf ein Mindestmaß herabgesetzt werden mußten.

Zum Schutz vor einer Verseuchung des Labors mußten alle Teile der Apparatur, die radioaktive Lösungen enthielten, aus unzerbrechlichem Material hergestellt werden, oder, wenn einer speziellen Formgebung oder einer bestimmten Funktion wegen Glasgeräte verwendet werden mußten, wurden diese mit unzerbrechlichen Schutzhüllen umgeben.

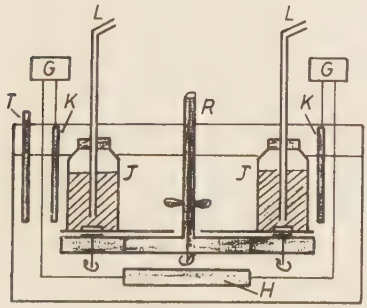
Beschreibung der Apparatur (Abb. 6):

In einem Thermostaten konnten je nach Bedarf bis zu 6 Polyäthylenflaschen, die die radioaktiven Lösungen mit dem darin suspendierten Apatit enthielten, auf konstanter Versuchstemperatur gehalten werden. Die Heizung des Thermostaten wurde



Filtriereinrichtung

J Austauschgefäße
L Verbindungsleitungen
R Rührwerk
T Thermometer
G Temperaturregler
K Kontaktthermometer
H Heizung
V Verteiler
A Ansaugvorrichtung
F Filter
S Absaugtöpfe
B Vakuumpumpe
P Pumpe
W CO_2-Absorber
Ü Überlaufbehälter



Thermostat

Abb. 6 Anordnung zur Entnahme der Proben und Filtriereinrichtung (oben), sowie Thermostat zur Durchführung des Ionenaustausches (unten).

durch ein Hg - Kontaktthermometer über ein transistorgesteuertes Relaissystem geregelt. Ein zweiter Steuerkreis, dessen Ansprechwert wenige Grade über der Versuchstemperatur lag, war zum Schutz vor Überhitzung des Thermostaten bei einem Ausfall des ersten Regelkreises eingebaut. Das Rührwerksystem, das das Wasser des Thermostaten dauernd umwälzte, diente gleichzeitig zum Antrieb von rotierenden Magneten unter jeder Flasche als Magnetrührer.

Die Außenluft hatte zu den Flaschen keinen Zutritt. Die Flaschen standen über einen durch den luftdichten Verschluß der Polyäthylenflaschen geführten PVC - Schlauch, dessen unteres Ende sich immer unterhalb des Flüssigkeitsniveaus befand, mit einem Verteilersystem in Verbindung. Dieses wiederum konnte wahlweise an ein Pumpaggregat für CO_2 - freie Luft oder an eine Ansaugvorrichtung zur Probenentnahme angeschlossen werden.

Zur Entnahme der Proben wurde das Ansaugsystem evakuiert und die Leitungsverbindung zur gewünschten Flasche so lange geöffnet, bis die erforderliche Flüssigkeitsmenge sich in dem kleinen Kolben angesammelt hatte. Durch Öffnen der Zuleitung für CO_2 - freie Luft konnte die sich in der Verbindungsleitung zum Absaugsystem befindende Flüssigkeit in die Austauschflasche zurückgedrückt und die entnommene Apatitsuspension in das Absaugfilter abgelassen werden.

Die Abtrennung des Hydroxylapatites erfolgte durch Membranfilter mit einer mittleren Porenweite von 400 mμ, Hersteller Membranfilter Göttingen, die in eine Glasfilterfritte eingelegt waren.

Die Verwendung von Glasfritten mit Membranfiltern anstelle von normalen Porzellannutschen mit Filtrierpapier war zur Erzielung reproduzierbarer Meßergebnisse ausschlaggebend, wie in einer Reihe von Vorversuchen, die der Ermittlung der günstigsten Filtrier- und Auswaschbedingungen dienten, festgestellt werden konnte. Es zeigte sich nämlich, daß bei den durchzuführenden Versuchen eine abfiltrierte, aber noch nicht ausgewaschene Apatitprobe einen Strontiumgehalt aufweist, der sich aus folgenden drei Anteilen, die unter-

einander größenordnungsmäßig den gleichen Betrag hatten, zusammensetzt:

a) Der Strontiumgehalt der anhaftenden Lösung.
b) Der Anteil der nur an der Kristalloberfläche adsorbierten Strontiumionen, der je nach Meßzweck mit einer inaktiven Strontiumnitratlösung abgespült werden mußte, beim Auswaschen mit reinem Wasser jedoch nicht desorbiert werden konnte.
c) Schließlich die Strontiumionen, die ins Kristallinnere eindiffundiert waren und durch die kurzzeitigen Waschvorgänge (1 - 10 min) nicht beeinflußt werden konnten.

Unter diesen ungünstigen Bedingungen, da meist eine größere Strontiummenge abgespült werden mußte als zur Messung verblieb, konnten einwandfreie Meßergebnisse nur dann erzielt werden, wenn der Filterrückstand gleichmäßig über die ganze Filterfläche verteilt war, sodaß die durchströmende Lösung gleichmäßig jedes einzelne Apatitkriställchen umspülen konnte. Dies war bei normalen Nutschen mit wenigen Öffnungen in relativ großem Abstand voneinander nicht möglich, da sich der Hydroxylapatit beim Abfiltrieren ungleichmäßig absetzte und dadurch beim Auswaschen eine gleichmäßige Einwirkung der Waschlösung verhinderte.

Die verwendeten Membranfilter hatten gegenüber normalen Filterpapieren den Vorteil, daß sich der abgeschiedene Hydroxylapatit leichter abheben ließ, die Filterwirkung wesentlich besser war und jedes Filter mehrmals benutzt werden konnte.

Die beim Abfiltrieren anfallende hochaktive Lösung und die schwach aktiven Waschlösungen wurden getrennt aufgefangen.

Die Strahlungsintensität der ausgewaschenen Apatitproben war so gering, daß die Membranfilter gefahrlos der Fritte entnommen werden konnten, um den Hydroxylapatit abzunehmen.

Die Proben wurden anschließend im Trockenschrank bei 130 °C wenigstens 12 Stunden lang getrocknet und in einer Glove - Box in verschließbare Wägegläschen abgefüllt. Nach dem Auswiegen lösten wir jede Probe, die zwischen 20 und 40 mg wog, in 2,1 ml verdünnter Salzsäure auf - größere Apatitmengen in einem entsprechend größeren Volumen -, da die Intensitätsbestimmung von ß - Strahlen in flüssigem Zustand die größte Meßgenauigkeit bietet. Nur so ließen sich konstante und reproduzierbare Meßbedingungen schaffen.

Zählrohrmeßanordnung:

Wegen der hohen Ansprechwahrscheinlichkeit von dünnwandigen Zählrohren gegenüber ß - Strahlung maßen wir die Strahlungsintensität der einzelnen Proben mit einem Glockenzählrohr kommerzieller Art. Das Strahlungseintrittsfenster bestand aus einer 5 µ dicken Glimmerfolie, die wir durch eine 12 µ dicke Aluminiumfolie vor der Zerstörung durch Salzsäuredämpfe schützten. Zur Veringerung des Nulleffektes war das Zählrohr mit wenigstens 50 mm Blei oder Bleiäquivalent allseitig abgeschirmt. In einem direkt unter dem Zählrohr angebrachten Schieber konnten die gelösten Apatitproben in kleinen V2A - Schälchen in immer genau der gleichen Lage unter dem Zählrohrfenster ausgemessen werden.

Die zum Betrieb des Zählrohres im Auslösebereich notwendige Gleichspannung von etwa 1 100 Volt lieferte ein selbstgebautes Zählgerät, dessen Blockschaltbild in Abb. 7 dargestellt ist. Durch Anwendung der sogenannten Rückwärtsregelung [31], einer doppelt stabilisierten Vergleichsspannung, die von extrem konstanten Spannungsstabilisatorröhren [32] erzeugt wird, und durch Verwendung von Präzisionswiderständen der Güteklasse 0,5 in allen Stromkreisen, die die Zählrohrspannung direkt beeeinflussen, konnte eine Konstanz dieser Spannung von besser als ± 0,1 % bei 24 stündigem Dauerbetrieb und Netzspeisespannungsschwankungen bis zu ± 15 % erzielt werden. Über sieben Grob- und eine Feinstufe konnte jeder gewünschte Wert zwischen + 250 und 2 000 Volt eingestellt werden.

Die vom Zählrohr abgegebenen Impulse wurden einem mehrstufigen, stark gegengekoppelten Proportionalverstärker zugeführt, dessen Verstärkungsfaktor der Größe der Zählrohrimpulse angepaßt werden konnte und über lange Zeit sehr konstant war. Die Ansprechschwelle des Verstärkers lag im Falle höchster Verstärkung bei einigen Millivolt für Impulse kurzer Anstiegszeit.

Ein dem Verstärker nachgeschalteter Impulsformer lieferte einheitliche Impulse hinsichtlich Größe und Form für den eigentlichen Impulszähler. Dieser bestand im wesentlichen aus einer Schaltstufe und 6 dekadischen Zählstufen [33]. Das Auflösungsvermögen der Verstärker - Zählstufengruppe lag bei etwa 10^5 s^{-1}, das des Zählrohres bei etwa $5 \cdot 10^3$ s^{-1}.

Eine zweite Zähleinheit mit einem quarzgesteuerten Impulsgenerator und ebenfalls einer Schaltstufe diente zur Zeitmessung. Die beiden Zähler konnten über ihre Schaltstufen durch einen gemeinsamen Steuerkreis synchron ein- und ausgeschaltet werden, was entweder von Hand oder durch Vorwahl einer bestimmten Impulszahl oder Meßzeit automatisch möglich war.

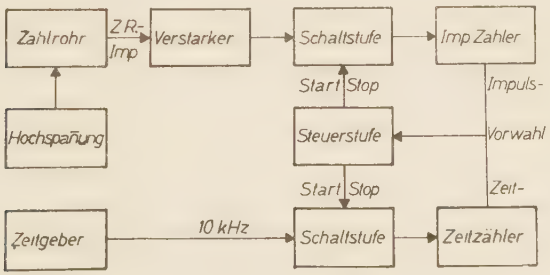


Abb. 7 Prinzipschaltbild des Zählrohrgerätes

Eichung der Zählanordnung.

Infolge des geringen Auflösungsvermögens des Zählrohres wichen die registrierten Impulszahlen bereits bei Impulsraten von 100 Impulsen/s um etwa 2 % vom theoretischen Wert ab (Abb. 8). Deshalb wählten wir die Verdünnung unserer Präparate so, daß wir bei geringeren Intensitäten arbeiten konnten.

Zur Eichung der Zählanordnung wurde bei allen Meßreihen ein Sr-89-Präparat geringer Intensität und bekannten Strontiumgehaltes verwendet. Durch Vergleich der Strahlungsintensitäten der einzelnen Meßproben mit der des Eichstandards, dessen Zusammensetzung und Dichte etwa mit den zu messenden Proben übereinstimmte, war jederzeit eine vom Intensitätsabfall infolge Alterung des Sr-89 unabhängige Eichung möglich.

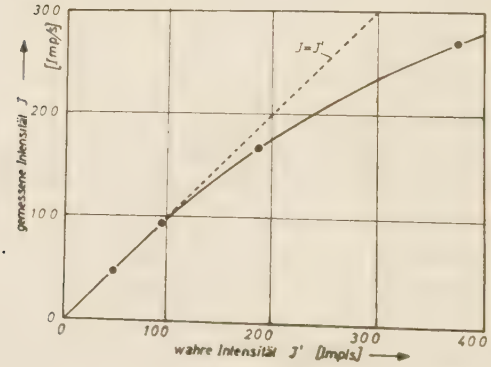


Abb. 8 Auflösungsvermögen des Zählrohres

In Vorversuchen wurde festgestellt, daß eine Auflösung des Hydroxylapatites in etwa zwei ml verdünnter Salzsäure günstige Bedingungen für das Ausmessen mit der beschriebenen Zählanordnung, insbesondere den verwendeten Präparatetellerchen, ergab. Die Ergebnisse dieser Versuche, in denen die Abhängigkeit der registrierten Intensität von dem vorgegebenen Volumen der Meßproben bei konstantem Gehalt an Sr-89 untersucht wurden, sind in Abb. 9 wiedergegeben. Der gestrichelt gezeichnete Bereich unterhalb 1,5 ml war nicht reproduzierbar zu messen, da diese geringen Volumen den Präparateteller nicht gleichmäßig ausfüllten.

Wie zu erwarten, steigt bei kleinen Flüssigkeitsmengen die Strahlungsintensität mit zunehmendem Füllvolumen stärker an als bei großen. Oberhalb einer bestimmten Füllhöhe, die von der Maximalenergie der ß-Strahlung, der Dichte der Flüssigkeit und besonders bei schweren Elementen auch von der Zusammensetzung der Lösung abhängt, werden praktisch alle ß-Teilchen, die aus der untersten Schicht des Präparates emittiert werden, in der darüberstehenden Flüssigkeit vollständig absorbiert. Sie tragen also zur Strahlungsintensität im Raume über der Flüssigkeit nicht mehr bei.

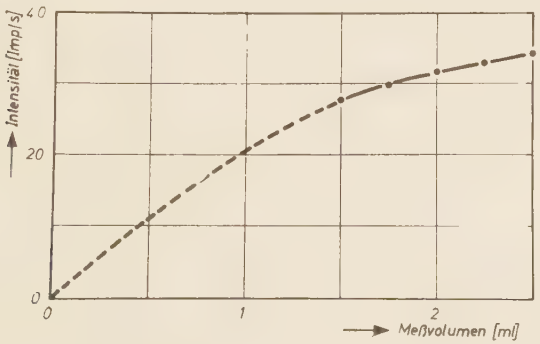


Abb. 9 Abhängigkeit der Strahlungsintensität vom Meßvolumen der Proben

Die Intensität des strahlenden Präparates wird dann unabhängig von der Flüssigkeitsmenge. Die γ - Strahlung des Sr-89 hat wegen ihres kleinen Anteiles und der geringen Ansprechwahrscheinlichkeit unseres Zählrohres gegenüber γ - Strahlung dieser Energie bei diesen geringen Flüssigkeitsmengen keinen meßbaren Einfluß. Der geringe Anstieg oberhalb von 1,75 ml wird praktisch allein durch die Vergrößerung des Raumwinkels, unter dem das Zählrohr von ß - Strahlen getroffen wird, hervorgerufen, da sich die wirksame Flüssigkeitsschicht bei zunehmender Füllmenge dem Zählrohr nähert. Ein günstiges Volumen sind 2 ml, die z.B. auf $\pm$ 3 % genau dosiert, einen Meßfehler von nur etwa $\pm$ 1 % verursachen.

Die Dichte der zur Eichung verwendeten Sr-89-Lösung entsprach etwa dem Mittelwert der Dichte der einzelnen gelösten Hydroxylapatitproben, die jeweils zwischen 20 und 40 mg Hydroxylapatit in 2,1 ml verdünnter Salzsäure enthielten. Eine Korrektur der Meßwerte infolge unterschiedlicher Dichte war deswegen nicht nötig. Das gleiche gilt für die Unterschiede in der Zusammensetzung der einzelnen Proben und der Eichlösung, da die eine Korrektur erfordernden schwereren Elemente in sehr geringen Konzentrationen vorlagen.

Langzeitversuche.

Mit der auf Seite 15 beschriebenen Apparatur führten wir Langzeitversuche an den verschiedenen Hydroxylapatiten bei einheitlich 25 °C durch. Die Gesamtkonzentration an Sr^{++} - und Ca^{++} - Ionen in der Lösung hielten wir konstant und variierten nur ihr Verhältnis innerhalb der einzelnen Meßreihen.

Nach Auflösen des angelieferten Sr-89-CO_3^- in verdünnter Salpetersäure und mehrfacher Umkristallisation stellten wir unter Zugabe von inaktivem $Sr(NO_3)_2$ eine Vorratslösung her, deren Konzentration so gewählt war, daß 250 ml davon in 3 750 g reinem CO_2-freiem Wasser eine 0,05 molare (Mol/1000 g H_2O) Strontiumnitratlösung ergaben. Die Ca^{++}-Ionen gaben wir ebenfalls in Form von $Ca(NO_3)_2$ zu, das wir ebenfalls als Vorratslösung der gleichen Konzentration hergestellt hatten.

Für jede Versuchsserie, die Langzeitversuche mit den Apatiten HA I - HA IV bei gleichen Verhältnissen der Sr^{++}: Ca^{++}-Ionenkonzentration umfaßte, wurden zu 3 650 g Wasser entsprechende Mengen der eingestellten Strontium- und Calcium-Nitratlösungen gegeben, um nach Zurechnen des Wassers der Apatitsuspensionen 4 Liter Lösung mit den gewünschten Ionenkonzentrationen zu haben. Durch diese Lösung strömte während mehrerer Stunden CO_2-freie Luft. Durch Zugabe bestimmter Mengen von konzentrierter $Ca(OH)_2$-Lösung, es genügten stets wenige Milliliter, die den Gesamtgehalt der Lösung an Ca^{++}-Ionen nur um einige Promille erhöhten, ließ sich der p_H-Wert auf 7,0 $\pm$ 0,2 einstellen.

Von dieser Lösung wurden jeweils 780 ml in 1 Liter-Polyäthylenflaschen umgefüllt, durch diese nochmals solange CO_2-freie Luft geleitet, bis der p_H-Wert wieder innerhalb der oben angegebenen Grenzen lag. Die p_H-Messung erfolgte mit einer Glaselektrode, die zusammen mit dem Meßgerät mit einer Eichpufferlösung von p_H=7,0 geeicht worden war. Eine Überwachung der Wasserstoff-Ionenkonzentration während der Versuchsdauer wäre sehr umständlich gewesen,

nach Abschluß jedes Versuches war festzustellen, daß sie sich praktisch nicht verändert hatte. Eine Zugabe von Fremdionen zum Zwecke einer Pufferung erübrigte sich daher.

Jeder Lösung wurden nun je 0,8 g der verschiedenen Apatite, in 20 ml suspendiert, zugegeben. In verschiedenen zeitlichen Abständen entnahmen wir, wie auf Seite 16 beschrieben, Proben zur Bestimmung ihres mittleren Strontiumgehaltes. Da nur die ins Kristallinnere eindiffundierten Sr^{++}-Ionen bei diesen Messungen erfaßt werden sollten, erfolgte das Auswaschen des abfiltrierten Hydroxylapatites mit inaktiver Strontium-Calciumlösung.

Für diese Versuchsreihen wählten wir folgende Verhältnisse der Sr^{++} : Ca^{++}-Ionenkonzentration:

Tabelle II

Versuchsreihe	I	II	III	IV	V
Sr^{++} : Ca^{++}	1:9	3:7	5:5	7:3	9:1
Siehe Abb.	10	11	12	13	14

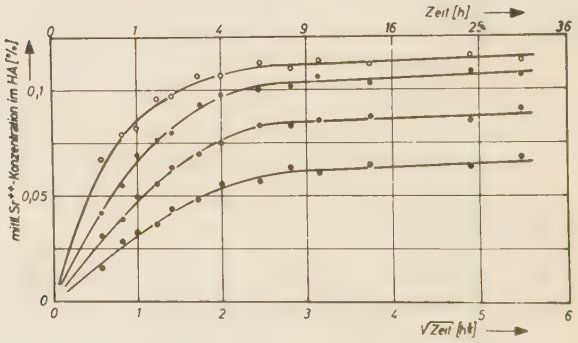


Abb. 10 Mittlere Strontiumionenkonzentration im Apatit (in Gewichtsprozenten, bezogen auf den Apatit) bei einem Ionenverhältnis Sr^{++} : Ca^{++} in der Lösung von 1:9
○ : HA I, ● : HA II, ◎ : HA III, ◉ : HA IV

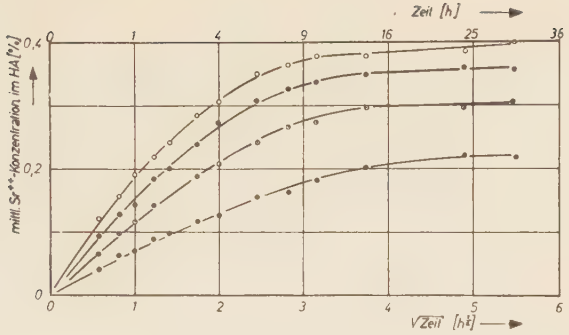


Abb. 11 Mittlere Strontiumionenkonzentration im Apatit (in Gewichtsprozenten, bezogen auf den Apatit) bei einem Ionenverhältnis Sr^{++}:Ca^{++} in der Lösung 3:7
o : HA I, ● : HA II, ⊙ : HA III, ◉ : HA IV

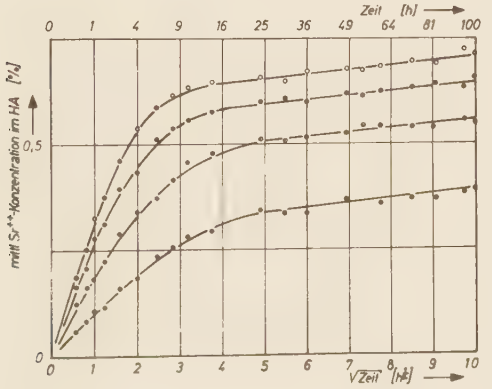


Abb. 12 Mittlere Strontiumionenkonzentration im Apatit (in Gewichtsprozenten, bezogen auf den Apatit) bei einem Ionenverhältnis Sr^{++} : Ca^{++} in der Lösung von 1:1
o : HA I, ● : HA II, ⊙ : HA III, ◉ : HA IV

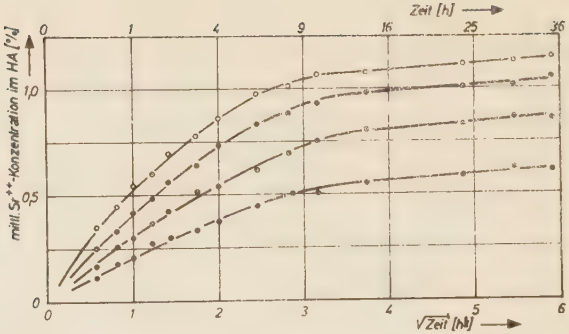


Abb. 13 Mittlere Strontiumionenkonzentration im Apatit (in Gewichtsprozenten, bezogen auf den Apatit) bei einem Ionenverhältnis Sr^{++} :Ca^{++} in der Lösung von 7:3
o : HA I, ● : HA II, ⊙ : HA III, ◉ : HA IV

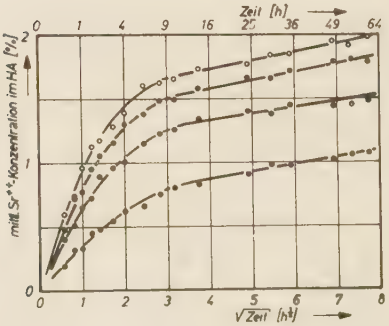


Abb. 14 Mittlere Strontiumionenkonzentration im Apatit (In Gewichtsprozenten, bezogen auf den Apatit) bei einem Ionenverhältnis Sr^{++} : Ca^{++} in der Lösung von 9:1
o : HA I, ● : HA II, ⊙ : HA III, ◉ : HA IV

Die graphische Darstellung der Ergebnisse in den Abbildungen 10 - 14 geben den zeitlichen Verlauf der gemessenen mittleren Konzentration der Strontiumionen im Innern des Hydroxylapatites wieder. Als Abszisse wurde die Wurzel aus der Diffusionszeit gewählt. Die Ordinatenwerte geben die Strontiumkonzentration in Gewichtsprozenten, bezogen auf den Hydroxylapatit, an. Dieses Maß wählten wir, weil eine Umrechnung auf Atomprozente, bezogen auf den Calciumgehalt des reinen Hydroxylapatites, wegen des nicht genau bekannten Gehaltes an Kristallwasser bzw. Hydroniumionen der Apatite nicht exakt möglich ist.

Die Genauigkeit der Einzelwerte ist einmal durch die Meßfehler bei folgenden Manipulationen bestimmt: Einwaage des getrockneten Apatits, Dosierung der zur Auflösung des Apatits benötigten Salzsäure, und Dosierung des Volumens der Meßprobe. Die Summe dieser Fehler liegt bei maximal $\pm$ 2 %. Der Fehler bei der Intensitätsbestimmung der radioaktiven Proben läßt sich dagegen nicht absolut angeben. Nehmen wir als Maß dafür den mittleren statistischen Fehler, der durch die Wurzel aus der gezählten Impulszahl gegeben ist, so liegen die Fehlergrenzen bei der Meßreihe I bei etwa $\pm$ 5 %, bei den Meßreihen II - V bei etwa $\pm$ 4 %, da in der Meßreihe I wenigstens 1 000, bei den übrigen wenigstens 3 000 Impulse gezählt wurden. Den Nulleffekt des Zählrohres bestimmten wir vor jeder Messung so genau, daß sein Einfluß auf die Meßgenauigkeit unter 0,5 % lag.

Die Ergebnisse eines kurzen Versuches mit dem acht Stunden lang gekochten Hydroxylapatit HA V bei einem Ca^{++}: Sr^{++} Verhältnis von 1:1 in der Außenlösung, der für die Deutung unserer Befunde wichtig ist, sind in Abbildung 15 zusammen mit den vergleichsweise ermittelten Werten des Austauschgrades $Sr^{++} \rightleftharpoons Ca^{++}$ im Apatit HA IV, der praktisch die gleiche spezifische Oberfläche besitzt, wiedergegeben. Danach nimmt trotz annähernd gleicher spezifischer Oberfläche der Apatit, der acht Stunden lang gekocht worden war, wesentlich weniger Strontium auf als der andere.

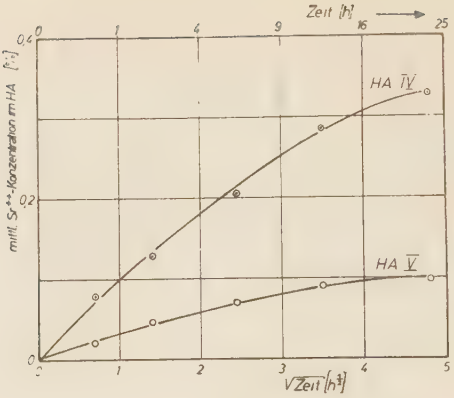


Abb. 15 Mittlere Strontiumionenkonzentration in den Apatiten HA IV und HA V (In Gewichtsprozenten, bezogen auf den Apatit) bei einem Ionenverhältnis Sr^{++} : Ca^{++} in der Lösung von 1:1

Eine Diskussion der Ergebnisse folgt im Anschluß an die theoretische Behandlung des Diffusionsproblems, da es zweckmäßig erscheint, dessen Ergebnisse und die des nächsten Abschnittes darin einzubeziehen.

Die Randkonzentration.

Die Versuche, die in diesem Abschnitt beschrieben werden, dienten zur Bestimmung der an der Oberfläche des Hydroxylapatites adsorbierten bzw. ausgetauschten Strontiumionen. Da wir zum Ionenaustausch $Ca^{++} \rightleftharpoons Sr^{++}$ radioaktiv markiertes Strontium verwendeten, ließen sich alle nur an der Apatitoberfläche sitzenden radioaktiven Strontiumionen durch Auswaschen des niedergeschlagenen Hydroxylapatites mit inaktiven Strontiumlösungen abspülen, d.h. durch inaktive ersetzen, die bei der Ausmessung nicht erfaßt werden konnten, wie auf Seite 13 bereits beschrieben. Wird also von zwei gleichzeitig entnommenen Proben die eine auf diese Weise, die andere nur mit reinem Wasser ausgewaschen, wobei auch während mehrerer Stunden keine meßbare Zahl von radioaktiven Strontiumionen in Lösung geht, so stellt die Differenz der beiden Strontiummengen, bezogen auf gleiche Apatitmengen, den an der Oberfläche des Hydroxylapatites adsorbierten Anteil der Strontiumionen dar, der im folgenden als "Randkonzentration" bezeichnet werden soll.

Eine erste Versuchsreihe, bei der die Dauer der Einwirkung der Ionen einer 0,05-molaren Strontium-Calzium-Nitratlösung (Sr^{++} : Ca^{++} = 9 : 1) auf den darin suspendierten Hydroxylapatit zwischen 20 Minuten und 4 Tagen lag, ergab, wie die Zusammenstellung der Meßergebnisse in der folgenden Tabelle zeigt, keine Zeitabhängigkeit der Randkonzentration in dem angegebenen Zeitraum. Als Versuchstemperatur wählten wir 25 °C; von den verfügbaren Apatiten verwendeten wir den mit der größten spezifischen Oberfläche (HA I).

Tabelle III

Zeit	1/3	2	8	25	48	73	96 [h]
c_o	2,47	2,34	2,52	2,29	2,18	2,49	2,40 [Gew.%]

Eine Ausdehnung dieser Versuche auf wesentlich kürzere Einwirkungszeit der Ionen scheiterte an der zeitraubenden Methode des Abfilterns und des Auswaschens. Daß sich die Randkonzentration bereits in kürzeren Zeiten einzustellen vermag, erschlossen wir durch folgende Versuche:

In einem ersten Versuch wurde wesentlich weniger Hydroxylapatit als bei den vorangeschilderten Experimenten, der sich aber bereits einige Tage in der Austauschlösung befunden hatte, auf einem Filter niederggeschlagen. Die geringe Apatitmenge erlaubte ein schnelles Auswaschen der Probe. Die überstehende aktive Lösung spülten wir zunächst mit reinem Wasser gut ab und filtrierten während 30 Sekunden eine bestimmte Menge inaktiver Strontium-Calciumnitrat-Lösung durch diese Probe und fingen die Waschlösung vollständig auf. Mit jeweils gleichen Mengen an frischer Waschlösung wiederholten wir diesen Versuch an derselben Apatitprobe, wobei wir die Filtriergeschwindigkeit immer mehr drosselten, um die Dauer der Einwirkung der Waschlösung auf den Hydroxylapatit zu verlängern. War diese zunächst 30 Sekunden, so betrug sie zum Schluß 10 Minuten. Die durchfiltrierten Lösungen fingen wir getrennt auf und engten alle durch vorsichtiges Eindampfen in der gleichen Weise auf kleine Volumen ein. Ihren Gehalt an radioaktivem Strontium bestimmten wir in unserer Zählanordnung. Dabei stellten wir fest, daß nur diejenige Lösung, die zuerst während 30 Sekunden mit dem Hydroxylapatit in Kontakt gestanden hatte, eine nachweisbare Radioaktivität zeigte. Wenn sich also schon innerhalb 30 Sekunden das radioaktive Strontium durch inaktives ersetzen läßt, so haben wir zwingend zu schließen, daß auch die Besetzung der Oberfläche mit radioaktivem und inaktivem Strontium in der gleichen Zeit abgeschlossen ist.

Für die zweite, analog ablaufende Versuchsreihe stellten wir uns einen Ca-(Sr-89)-Apatit her. Bei dessen Fällung wurden 5 % des Calciumnitrates durch radioaktives Strontiumnitrat ersetzt. Das Auswaschen wie im zuvor geschilderten Versuch ergab ganz analoge Ergebnisse. Gleichzeitig ermit-

telten wir auch die Aktivität des Wassers, in dem dieser Ca-(Sr-89)-Apatit während mehrerer Stunden suspendiert war, mit dem Ergebnis, daß die an der Apatitoberfläche sitzenden Strontiumionen durch reines Wasser nicht abgewaschen werden können.

Diese Versuche sollten zunächst zeigen, daß der Ionenaustausch $Ca^{++}_{\text{Oberfläche}} \rightleftharpoons (Sr^{++} \text{ bzw. } Ca^{++})_{\text{Lösung}}$ an der Apatitoberfläche sehr rasch zu einem Gleichgewicht führt.

Die oben geschilderten Ergebnisse zeigten außerdem, daß beim Auswaschen der niedergeschlagenen Apatitproben eine unterschiedliche Zeitdauer der Waschvorgänge bei den verschiedenen Proben keinen Einfluß auf das Meßergebnis hat.

In einer weiteren Versuchsreihe wurden gleiche Mengen desselben Hydroxylapatits (HA I) in 0,05-molare Strontium-Calcium-Nitratlösung gegeben. Wie bei den Versuchen des vorhergehenden Abschnittes waren die Verhältnisse der Sr^{++} : Ca^{++}-Ionenkonzentrationen 1:9, 3:7, 5:5, 7:3, 9:1. Die Versuchstemperatur lag ebenfalls bei 25 °C, der p_H-Wert bei 7,0 ± 0,2; die Versuchsbedingungen entsprachen also denen der Langzeitversuche.

Die gemessenen Werte der Randkonzentration c_o in Gewichts-Prozenten bezogen auf Hydroxylapatit sind in Abb. 16 wiedergegeben. Zum Vergleich sind in der nächstfolgenden Abb. 17 die Konzentrationen der während 30 Stunden ins Kristallinnere eindiffundierten Strontiumionen beim gleichen Hydroxylapatit und den entsprechenden Lösungen angegeben, die bei den Langzeitversuchen gefunden wurden. Dabei ist die qualitative Übereinstimmung beider Kurven bemerkenswert.

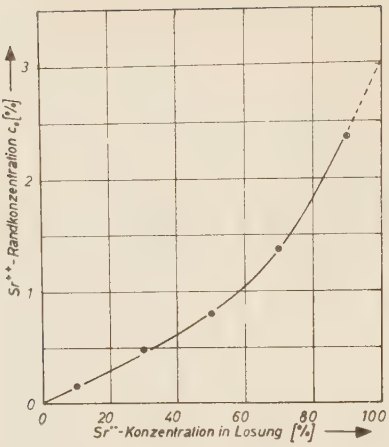


Abb. 16 Abhängigkeit der Randkonzentration c_o von der Zusammensetzung der Außenlösung

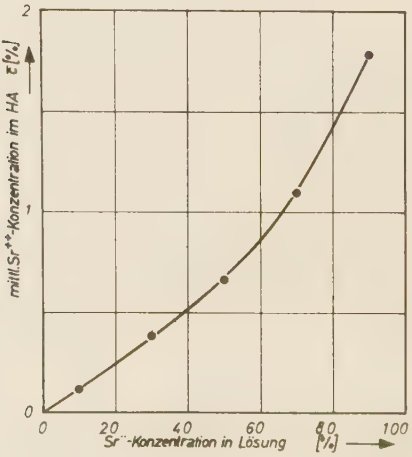


Abb. 17 Abhängigkeit der in 30 Stunden in den Apatit eindiffundierten Strontiummenge von der Zusammensetzung der Außenlösung

Bei einem Verhältnis der Strontium- und Calciumionen in der Lösung (Sr^{++} : Ca^{++} = 9 : 1, Temperatur 25 °C und p_H-Wert = 7,0 $\pm$ 0,2) untersuchten wir dann die Abhängigkeit der Randkonzentration c_o von der spezifischen Oberfläche der verschiedenen Hydroxylapatite. Wie zu erwarten (Abb. 18) ist die Randkonzentration der kalorimetrisch bestimmten spezifischen Oberfläche - in der Abb. 18 sind die gemessenen Benetzungsenthalpien als Abszisse aufgetragen - proportional.

Abb. 18 Beziehung zwischen Randkonzentration und spezifischer Oberfläche (in Einheiten der Benetzungsenthalpie)

Um auch über die Abhängigkeit der Randkonzentration von der Gesamtkonzentration der Strontium- und Calciumionen in der Austauschlösung Aufschluß zu erhalten, suspendierten wir Hydroxylapatit (HA I) in verschiedenen Lösungen, deren Gesamtkonzentration verschieden waren, Strontium- und Calciumionen

jedoch im gleichen Verhältnis 9 : 1 enthielten. Die p_H-Werte waren auf 7,0 ± 0,2, die Temperatur auf 25 °C eingestellt. Die Dauer der Einwirkung der Lösungen auf den Apatit lag zwischen 15 und 20 Minuten. In der zweiten Spalte der unten stehenden Tabelle sind die gemessenen Randkonzentrationen aufgetragen, während Δc_L in der dritten Spalte angibt, um welchen Prozentsatz die Konzentration der Strontiumionen in der Außenlösung durch Zugabe des Hydroxylapatites abgesunken ist.

Tabelle IV

c [Mol/l 000 g H_2O]	c_o [Gew.-%]	Δc_L [%]	w [Gew.-%/√
0,25	2,41	<1	1
0,025	2,32	1,6	1
0,0025	1,68	11	0,6
0,00025	0,6	45	0,3

Aus dieser Zusammenstellung kann man entnehmen, daß die Randkonzentration zumindest oberhalb eines gewissen Wertes von der Konzentration der Ionen in der Lösung unabhängig wird, wenn diese durch die Oberflächenadsorptionseffekte nicht oder nur wenig verringert wird. Außerdem zeigten diese Versuche, daß unter dieser Voraussetzung auch die Diffusionsgeschwindigkeit der Strontiumionen in das Kristallinnere von der Konzentration der Lösung unabhängig wird. In der 4. Spalte der Tabelle IV ist als Beleg dafür die Beziehung

$$w = \frac{\bar{c}_i}{\sqrt{t_D}},$$

die sich aus Diffusionszeit t_D und der in t_D in das Kristallinnere eindiffundierten Strontiummenge $\bar{c}_i$ errechnet, aufgetragen. Dieses Ergebnis beweist, daß man für alle hinreichend hohen Ionenkonzentrationen in der Lösung den gleichen zeitlichen Diffusionsverlauf ins Kristallinnere erwarten muß.

Schließlich stellten wir noch in kurzen Versuchen bei 25 °C, 36 °C und 55 °C fest, daß die Randkonzentration in dem betrachteten Temperaturbereich innerhalb der Meßgenauigkeit temperaturunabhängig ist, während die Diffusion ins Kristallinnere mit wachsender Temperatur stark ansteigt.

Die Genauigkeit, mit der sich die Werte der Randkonzentration bestimmen lassen, ist im allgemeinen nicht sehr groß. Für größere Versuchszeiten, in denen bereits eine beträchtliche Menge Strontiumionen in das Innere des Apatites eindiffundiert ist, ergibt sich c_o als Differenz zweier Werte, die sich etwa wie 2:1 verhalten. Da deren relative Fehler etwa gleich groß sind, ist der relative Fehler der Randkonzentration ungefähr dreimal so groß wie der der Meßwerte. Bei kurzen Meßzeiten liegen die Verhältnisse nicht viel günstiger. Zwar ist die Zahl der ins Kristallinnere eindiffundierten Strontiumionen erheblich kleiner als die Zahl der an der Apatitoberfläche adsorbierten - der Fehler der Randkonzentration wird also praktisch gleich dem Fehler der Messung, bei der Volumen- und Oberflächenanteile zusammen erfaßt werden -, dafür läßt sich bei den kurzen Versuchszeiten die Bedingung einer gleich langen Versuchsdauer nur ungenau einhalten. So können Differenzen von 5 bis 10 Minuten durch die schwankende Zeitdauer des Abfiltrierens und des Auswaschens beider Proben auftreten, was die Genauigkeit der Messung auch herabsetzt.

Diese Fehler setzen sich aus einem apparativen Anteil und einem Anteil, der durch die statistischen Schwankungen der Strahlungsemission bedingt ist, zusammen.

Theoretische Behandlung des Diffusionsproblems.

Die theoretische Behandlung der Diffusion beim Ionenaustausch $Ca^{++} \rightleftharpoons Sr^{++}$ an Hydroxylapatit erfordert, da der Konzentrationsgradient zeitlich veränderlich ist, die Lösung der 2. F i c k s c h e n Gleichung unter Berücksichtigung der durch die Versuchsbedingungen gegebenen Rand- und Anfangsbedingungen [34]:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \operatorname{div}(D \operatorname{grad} c). \qquad (10)$$

Unsere Lösungen enthielten jedoch zwei Ionensorten, Ca^{++}- und Sr^{++}-Ionen, die in den Apatit eindiffundierten. Der Vorgang müßte also durch zwei Differentialgleichungen beschrieben werden, in deren jede sowohl die Konzentration der Strontiumionen als auch die der Calciumionen eingeht, da die Diffusion der einen Ionensorte nicht unabhängig ist von der der andern. Eine exakte Lösung wäre in diesem Falle kaum möglich.

Um das Problem überhaupt lösbar zu machen, müssen wir verschiedene Vereinfachungen treffen. Insbesondere betrachten wir nur die Diffusion der Strontiumionen, zumal unsere Versuchsergebnisse nur wenig über die Eigendiffusion der Calciumionen aussagen, und nehmen zunächst einen von der Konzentration der Calcium- und auch der Strontiumionen unabhängigen Diffusionskoeffizienten D an.

Da nach den elektronenmikroskopischen Befunden (Abb. 1 - 5) die Zylindergestalt dem Habitus der Einzelkristalle am nächsten kommt, rechnen wir unter der Annahme, daß innerhalb einer Apatitsuspension einheitliche zylinderförmige Einzelkristalle vorliegen. Dann läßt sich das 2. F i c k s c h e Gesetz in der Form

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \left(\frac{\partial^2 c}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial c}{\partial r} \right) \qquad (11)$$

schreiben. Diese Differentialgleichung ist lösbar, wenn folgende Rand- und Anfangsbedingungen erfüllt sind:

$c(r) = 0$ für $t = 0$ und $0 \leqq r \leqq r_o$ und

$c(r_o) = c_e$ für alle $t > 0$.

Die erste Bedingung bedeutet, daß sich vor Versuchsbeginn keine Strontiumionen im Innern des Kristalles mit dem Radius r_o befinden - $c(r)$ ist die Konzentration dieser Ionen -, während die zweite besagt, daß sich gleich zu Beginn des Versuches an der Zylinderoberfläche der Kristalle die konstante Randkonzentration c_o einstellt, die gleich der Sättigungskonzentration c_e im Kristall ist. Das bedeutet also, daß die zeitliche Konstanz von c_o eine Voraussetzung für die folgende Lösung darstellt. Daß diese Voraussetzung in unserem Falle erfüllt ist, konnten wir durch die Versuche des vorangehenden Abschnittes bestätigen.

Eine weitere, einschränkende Voraussetzung ist noch, daß die Kristalle unendlich lang sind, oder daß bei einer endlichen Länge die durch die Stirnfläche der Zylinder eindiffundierende Anzahl der Ionen vernachlässigt werden kann.

Die Lösung der Differentialgleichung (11) lautet dann:

$$\bar{c} = c_e \left[1 - \sum_{\nu=1}^{\infty} \frac{4}{\xi_\nu^2} \exp\left(-\frac{\xi_\nu^2 Dt}{r_o^2}\right) \right]. \qquad (12)$$

Hierin sind ξ_ν die Nullstellen der Nullten Bessel funktion [35], $J_o(x)$, mit den Zahlenwerten für $\nu = 1 \ldots 5$: $\xi_\nu = 2{,}405$, 5,520, 8,654, 11,792 und 14,931. $\bar{c}$ ist die mittlere Konzentration der Strontiumionen im Hydroxylapatit.

Der berechnete Verlauf von $\bar{c}$ ist in den Abbildungen 19 bzw. 20 in Abhängigkeit von der Zeit t bzw. $\sqrt{t}$ aufgetragen. Dabei ist t in Einheiten von T,

$$T = \frac{r_o^2}{\xi_1^2 D},$$

der "Zeitkonstanten" der ersten Näherung von Gleichung (12)

$$\bar{c}_1 = c_e \left[1 - \frac{4}{\xi_1^2} \exp\left(-\frac{\xi_1^2 Dt}{r_o^2}\right) \right] \qquad (13)$$

gewählt. Für hinreichend große Zeiten t gibt diese Funktion den Verlauf richtig wieder.

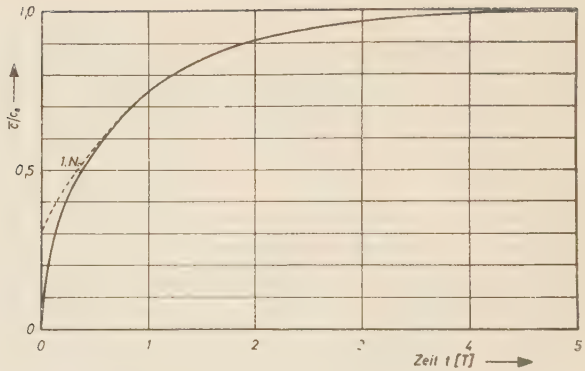


Abb. 19 Graphische Darstellung der Funktion $\bar{c}:c_e$ nach Gl. (12) in Abhängigkeit von der Diffusionszeit t. (--- Verlauf der ersten Näherung)

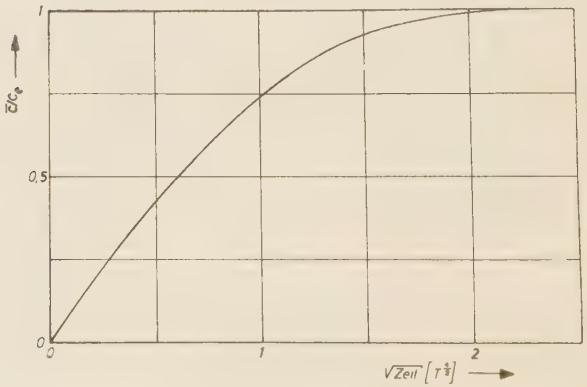


Abb. 20 Graphische Darstellung von $\bar{c}:c_e$ als Funktion von $\sqrt{t}$.

Wie man sich leicht überzeugen kann, ist für t = 0

$$\frac{\partial \bar{c}}{\partial t} = \infty , \qquad (14)$$

d.h. alle Kurven, in denen die mittlere Konzentration der Strontiumionen im Kristallinnern gegen die Zeit t aufgetragen ist, beginnen im Nullpunkt vertikal. Es ist deshalb zweckmäßiger, $\bar{c}$ als Funktion von $\sqrt{t}$ zu betrachten, wo sich für verschiedene Kristallgrößen, also auch verschiedene spezifische Oberflächenwerte, unterschiedliche Anfangssteigungen ergeben.

Für ein System, bei dem sich die Diffusion in ein unendlich ausgedehntes Medium erstreckt, fand L. B o l t z m a n n [36], daß die mittlere Konzentration zu $\sqrt{t}$ proportional ist. Die Tatsache, daß sich aus Gleichung (12), der Lösung für das Zylinderproblem, keine Proportionalität zwischen $\bar{c}$ und $\sqrt{t}$ ergibt - die errechnete Kurve (Abb. 20) schmiegt sich zwar im Nullpunkt einer Geraden an , ihre Steigung nimmt aber ständig ab -, erklärt sich folgendermaßen: Bereits nach kurzer Zeit überschneiden sich die Diffusionswege solcher Ionen, die an einander entgegengesetzten Stellen der Zylinderwand in den Kristall eindiffundierten. Deshalb nimmt das Konzentrationsgefälle stärker ab, als wenn die Ionen nur in einer Richtung diffundieren, aus der wegen des als unendlich angenommenen Diffusionsraumes keine Ionen entgegen wandern. Im Grunde ist es sogar unerheblich, ob von der gegenüberliegenden Begrenzung des Diffusionsraumes Ionen ins Kristallinnere einwandern, denn sobald die Ionen eine Begrenzungsfläche erreichen und ihre ursprüngliche Bewegungsrichtung nicht mehr einhalten können, sinkt das Konzentrationsgefälle ebenfalls ab. Als Kriterium für die Gültigkeit des $\sqrt{t}$-Gesetzes kann die Beziehung

$$x \gg \sqrt{Dt} \qquad (15)$$

angesehen werden, die besagt, daß die Länge des Diffusionsraumes x groß gegenüber der Wurzel aus dem Produkt aus der Diffusionsdauer t und des Diffusionskoeffizienten D sein soll.

Beim Ionenaustauschvorgang interessiert uns besonders der Sättigungswert der Strontiumionenkonzentration im Hydroxylapatit. Wird dieser erst nach langer Diffusionszeit erreicht, so läßt er sich aus Gleichung (12) unter bestimmten Voraussetzungen errechnen. Da in diese Gleichung der Radius der Zylinder eingeht, als Meßgröße jedoch die spezifische Oberfläche bekannt ist, ist es zweckmäßig, den Radius durch diese Größe auszudrücken. Für einen aus gleichen Zylindern vom Radius r_o und der Länge h aufgebauten Apatit ist die spezifische Oberfläche F gegeben durch

$$F = \frac{2\pi r_o^2 + 2\pi r_o h}{\pi r_o^2 \varrho h} . \qquad (16)$$

Setzt man darin das Verhältnis von Länge zu Durchmesser gleich f, so errechnet sich die spezifische Oberfläche zu

$$F = \frac{1 + 2f}{r_o f \varrho} . \qquad (16a)$$

Die Gleichung (12) geht damit über in

$$\bar{c} = c_e \left[1 - \sum_{\nu} \frac{4}{\xi_\nu^2} \exp\left(- \frac{\xi_\nu^2 D f^2 \varrho^2 t F^2}{(1 + 2f)^2} \right) \right] . \qquad (17)$$

Aus dieser Beziehung läßt sich sofort das plausible Ergebnis ablesen, daß der Sättigungswert um so eher erreicht wird, je größer die spezifische Oberfläche F ist.

Aus Gleichung (17) kann man insbesondere den Sättigungswert errechnen, wenn man zwei Meßwerte $\bar{c}_1$ und $\bar{c}_2$ einsetzt, die nach der gleichen Diffusionsdauer an zwei Apatiten mit verschiedenen spezifischen Oberflächen F_1 und F_2, aber gleichem Verhältnis von Länge zu Durchmesser der Einzelkristalle, ermittelt wurden. Da die Berechnung in allen Fällen, in denen man sich nicht auf die erste Näherung der Gleichung (12) beschränken kann - nur bei deren Gültigkeit läßt sich ein einfacher analytischer Zusammenhang zwischen dem Sättigungswert und den Meßwerten mit den zugehörigen spezifischen Oberflächen angeben -, äußerst mühsam wäre, haben wir ein numerisches Verfahren ausgearbeitet.

Man sieht sofort aus Gleichung (17), daß die Funktion $\bar{c}$ in t und F^2 symmetrisch ist. Bei festgehaltener Meßzeit t ergibt sich demnach für die mittlere Konzentration $\bar{c}$ die gleiche Abhängigkeit von der spezifischen Oberfläche F wie für $\sqrt{t}$, wenn die spezifische Oberfläche konstant ist.

Zur Konstruktion des Verlaufes der $\bar{c}(t)$- bzw. $\bar{c}(\sqrt{t})$-Kurven wurden die Funktionswerte unter Berücksichtigung hinreichend vieler Glieder der unendlichen Reihe (17) für eine Folge von Zeitwerten errechnet. Diese waren so ausgewählt, daß sich zwei aufeinander folgende Werte t_1 und t_2 wie 1 : 2 verhielten. Dem Verhältnis $\bar{c}_2 : \bar{c}_1$ der zugehörigen Werte $\bar{c}_1$ und $\bar{c}_2$ entspricht eindeutig ein Wert $c_e : \bar{c}_2$, der sich sofort angeben läßt.

Auf diese Weise läßt sich eine Funktion $c_e : \bar{c}_2$ für verschiedene Werte von $\bar{c}_2 : \bar{c}_1$ errechnen, unter der Bedingung, daß die zu $\bar{c}_1$ und $\bar{c}_2$ gehörenden Zeiten t_1 und t_2 sich wie 1 : 2 verhalten.

Wegen der Symmetrie der Funktion $\bar{c}$ in t und F^2 gilt dieser Zusammenhang zwischen $c_e : \bar{c}_2$ und $\bar{c}_2 : \bar{c}_1$ auch für Meßwerte $\bar{c}_1$ und $\bar{c}_2$ die bei gleicher Meßzeit t zwei verschiedenen spezifischen Oberflächen F_1 und F_2 entsprechen, wenn nur $F_1^2 : F_2^2 = 1 : 2$, d.h. $F_1 : F_2 = 1 : \sqrt{2}$ ist.

In Abb. 21 ist die Funktion $c_e : \bar{c}_2(\bar{c}_2 : \bar{c}_1)$ graphisch dargestellt. Der gestrichelt gezeichnete Verlauf gibt die errechnete Funktion wieder, wenn nur die erste Näherung von Gl. (17) berücksichtigt wird.

Für größere Werte von $\bar{c}_2 : \bar{c}_1$ ergeben sich merkliche Abweichungen zwischen der exakten und der aus der ersten Näherung errechneten Beziehung. Dieser Bereich entspricht aber gerade dem Anfang des Diffusionsverlaufes. Insbesondere kann aus der ersten Näherung die Funktion für $\bar{c}_2 : \bar{c}_1 > 1.28$ nicht mehr errechnet werden, während sie bis zum Argumentwert $\sqrt{2}$ existieren muß. Diesem Wert $\bar{c}_2 : \bar{c}_1 = \sqrt{2}$ entspricht gerade die Gültigkeit des $\sqrt{t}$ -Gesetzes für den Diffusionsbeginn. Wegen des eingeschränkten Geltungsbereichs der ersten Näherung wird auf eine Ableitung dieser Beziehung verzichtet.

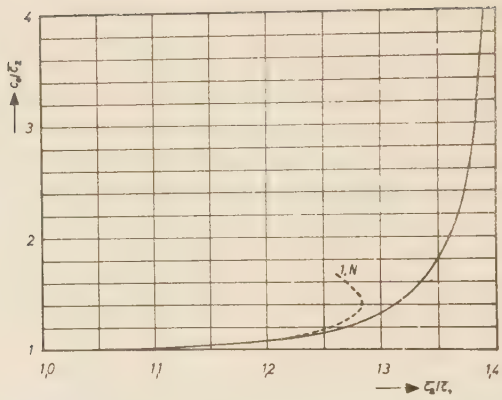


Abb. 21 Graphische Darstellung der Funktion $c_e : \bar{c}_2$ zur Berechnung der Sättigungskonzentration c_e aus den in zwei Apatiten gemessenen mittleren Konzentrationen c_1 und c_2, wenn sich die spezifischen Oberflächen wie $1 : \sqrt{2}$ verhalten.

Für $\bar{c}_2 : \bar{c}_1 = \sqrt{2}$ wird die Funktion $c_e : \bar{c}_2$ unendlich. In diesem Grenzfall sind die mittleren Konzentrationen der spezifischen Oberfläche proportional, es läßt sich dann kein Sättigungswert errechnen. Je mehr sich $\bar{c}_2 : \bar{c}_1$ dem Wert $\sqrt{2}$ nähert, d.h. je weiter man vom Sattigungswert entfernt ist, desto steiler wird die Kurve und um so größer werden plausiblerweise die Anforderungen an die Meßgenauigkeit. Es ist deshalb zweckmäßig, die Meßzeiten möglichst groß zu wählen, um dem Sättigungswert möglichst nahe zu kommen.

Die Gleichung (17) gestattet es außerdem, aus geeigneten Meßwerten die Größe des Diffusionskoeffizienten D zu errechnen. Da bei unseren Versuchen die Voraussetzungen zur Anwendung der oben genannten Gleichung sicher nicht streng erfüllt sind, so z.B. die Annahme, daß innerhalb einer Apatitsuspension Einzelkristalle einheitlicher Größe vorliegen, können durch Anwendung der Gleichung (17) sicher nur größenordnungsmäßig richtige Zahlenwerte ermittelt werden.

Aus Gleichung (17) läßt sich eine einfache numerische Beziehung zur Berechnung des Diffusionskoeffizienten ableiten. Man ersieht aus Abb. 19 sofort, daß für eine Diffusionszeit

$$T \quad \frac{(1 + 2f)^2}{\xi_4^2 \varrho^2 D f^2 F^2} \qquad (18)$$

die erste Näherung von Gl. (17) den Wert von $\bar{c}:c_e$ bereits richtig wiedergibt. (Der Beitrag der höheren Näherungen liegt weit unter 1 %). Für die mittlere Strontiumionenkonzentration $\bar{c}(T)$ im Apatit zur Zeit $t = T$ gilt also mit guter Näherung

$$\bar{c}(T):c_e = 1 - \frac{4}{\xi_4^2}\exp(-1) = 0{,}745.$$

Nach dieser Zeit sind also etwa 75 % der Sättigungskonzentration erreicht. Mit dieser Beziehung kann man aus den Abb. 10 - 14 die Zeit T graphisch ermitteln und damit aus Gleichung (18) den Diffusionskoeffizienten D errechnen.

Die Dichte ϱ des Apatits ist bekannt, f, das Verhältnis von Länge zu Durchmesser der Einzelkristalle kann den elektronenmikroskopischen Aufnahmen (Abb. 1 - 5) entnommen werden. Die Werte der spezifischen Oberflächen F der einzelnen Apatite sind in Tabelle I angegeben.

Schließlich sei noch erwähnt, daß wegen der Gültigkeit des B o l t z m a n n schen $\sqrt{t}$-Gesetzes und der Symmetrie der Funktion $\bar{c}:c_e$ in t und D die Steigungen zur Zeit $t = 0$ in den $c(\sqrt{t})$-Kurven zu $\sqrt{D}$ proportional sind, was zum Vergleich der Diffusionskoeffizienten verschiedener Diffusionsmechanismen im gleichen Medium dienen kann.

Deutung der Versuchsergebnisse.

Betrachtet man den zeitlichen Verlauf des Ionenaustauschvorganges $Ca^{++} \rightleftharpoons Sr^{++}$ bei den Langzeitversuchen (Seite 23 bis 27), so erkennt man, daß während der ersten Stunden eine rasche Zunahme der Konzentration der Strontiumionen im Hydroxylapatit eintritt. Daran schließt sich ein langsamer gleichmäßiger Anstieg an. Berücksichtigt man noch den auf Seite 32 angegebenen Anteil der Randkonzentration am gesamten Ionenaustausch, so ergibt sich der in Abb. 22

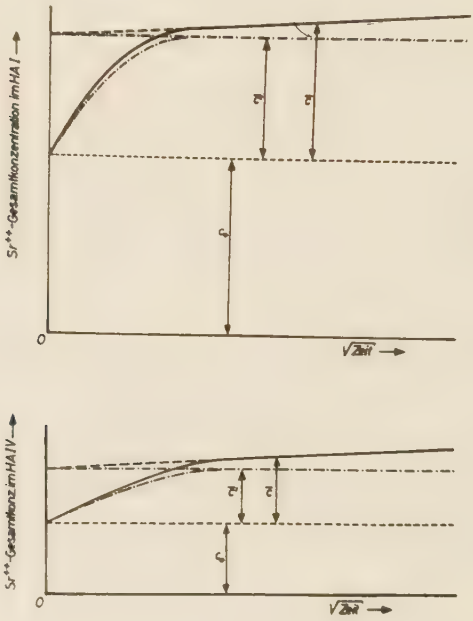


Abb. 22 Schematischer Verlauf der mittleren Strontiumionenkonzentration im Hydroxylapatit und an der Oberfläche für zwei Apatite verschiedener spezifischer Oberfläche

schematisch für zwei verschiedene Apatite wiedergegebene Verlauf (stark ausgezogene Kurven) der mittleren Strontiumionenkonzentration im Kristallinnern ($\bar{c}$) und an der Oberfläche der Kristalle (c_o) gegen $\sqrt{\text{Zeit}}$ aufgetragen. Die Gleichgewichtseinstellung an der Apatitoberfläche war bereits nach der kürzesten erreichbaren Meßzeit von 30 Sekunden abgeschlossen. Über den zeitlichen Verlauf dieses Vorganges bis dahin kann also nichts ausgesagt werden. Zur Vereinfachung zeichneten wir auch für t = 0 den bei längeren Meßzeiten gefundenen Wert der Randkonzentration c_o ein.

Aus der Abb. 22 erkennt man, daß der Ionenaustausch am Hydroxylapatit über wenigstens drei verschiedene Reaktionsmechanismen abläuft:

1). Momentaner Ionenaustausch an der freien Kristalloberfläche,
2). Ionenaustausch über Gitterfehler,
3). Umkristallisation an der freien Kristalloberfläche.

1). Momentaner Ionenaustausch an der Kristalloberfläche.

An der Oberfläche der Kristalle erfolgt der Ionenaustausch so schnell, daß seine Kinetik nicht aufgeklärt werden konnte. Diese Momentanreaktion ließ sich von den anderen Reaktionen experimentell direkt trennen. Ihr Beitrag zum gesamten Ionenaustausch nannten wir die Randkonzentration c_o. Daß es sich dabei um eine Ionenaustauschreaktion, also um eine Austauschadsorption und nicht um eine physikalische Adsorption handelt, wurde durch unsere Auswaschversuche (Seite 13) mit $Sr(NO_3)_2$ bewiesen.

Schließlich sei noch bemerkt, daß für die Randkonzentration c_o innerhalb der Fehlergrenzen keine merkliche Temperaturabhängigkeit im Temperaturbereich T = 298 °K bis 328 °K, sowie auch keine Abhängigkeit von der Gesamtkonzentration der Außenlösung, wenn diese nur hinreichend hoch ist, besteht. Dies ist für das Vorliegen einer Austauschadsorption kennzeichnend [37].

Speziell aus der Temperaturunabhängigkeit einer Gleichgewichtsreaktion und damit auch deren Gleichgewichtskonstanten K folgt aus der V a n 't H o f f schen Reaktionsisobaren [38]

$$\left(\frac{\partial \ln K}{\partial T}\right)_p = -\frac{\Delta H}{RT^2}, \qquad (21)$$

daß die Reaktionsenthalpie ΔH verschwindet. Wir können analog schließen, daß beim Ionenaustausch $Ca^{++} \rightleftharpoons Sr^{++}$ am Hydroxylapatit ΔH in dem angegebenen Temperaturbereich nicht sehr groß sein kann.

Die folgende Überlegung liefert aus der Randkonzentration c_o den ungefähren Wert der spezifischen Oberfläche unseres Apatits HA I, der einen Vergleich mit dem kalorimetrisch bestimmten Wert zuläßt. Da eine Aufklärung der Frage, welche Ionen und in welcher Anzahl sie die freie Apatitoberfläche aufbauen, mit radioaktiven Isotopen aus äußeren Gründen nicht möglich war, können wir aus unseren Meßergebnissen nur Abschätzungen durchführen.

Eine Elementarzelle des hexagonalen Apatitgitters (Abb. 23) enthält 10 Calciumionen: (Bruttoformel $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$. Denkt man sich durch eine Zelle eine zur c-Achse parallele ebene Schnittfläche, die einen Teil der Oberfläche des ganzen Apatitkristalls bilden soll, gelegt, so können in dieser Ebene maximal vier Calciumionen liegen. An den Stirnflächen des Kristalls, also in Ebenen senkrecht zur c-Achse, können pro Elementarzelle zwar mehr Calciumionen liegen, doch tragen diese Flächen im Falle des Apatits zur Oberfläche wenig bei, da die Ausdehnung unserer Kristalle in Richtung c-Achse sehr viel größer ist als in den anderen Richtungen. Der angegebene Wert von vier Calciumionen pro Elementarzelle stellt also gleichzeitig den Maximalwert der in einer Elementarzelle an der Oberfläche der Apatitkristalle austauschbaren Calciumionen dar. Nun braucht aber die Zusammensetzung an der Oberfläche nicht dem einer Elementarzelle im Kristallinnern zu entsprechen. So fanden N e u m a n n und Mitarbeiter [23], daß auf eine Elementarzelle an der Apatitoberfläche im Mittel etwa 2,6 Calciumionen entfallen und leiteten daraus für

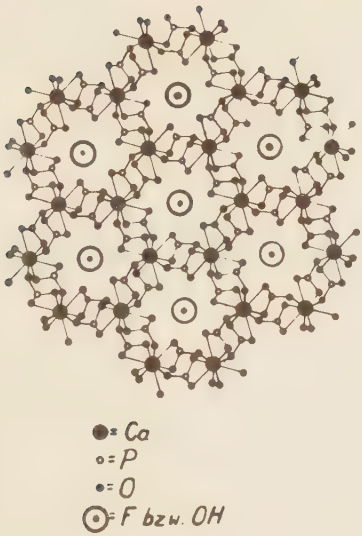


Abb. 23 Apatit-Gitter nach Beevers Mc Intyre [4], Blick auf (0001)

eine"Oberflächen-Elementarzelle"die Zusammensetzung $\left[(Ca^{++})_3\ (PO_4^{---})_2(H_3O^+)(OH^-)\right]^o$ ab. Die wirkliche Zahl der Calciumionen einer Elementarzelle, die einem direkten Oberflächenaustausch mit den Strontiumionen der Außenlösung unterliegen, dürfte zwischen 2 und 4 liegen. Außerdem werden bei unseren Apatiten sicher Schwankungen innerhalb der einzelnen Elementarzellen auftreten, da, wie die elektronenmikroskopischen Aufnahmen Abb. 1 - 5 zeigen, der Kristallaufbau unserer Einzelkristalle stark gestört ist.

Extrapoliert man in Abb. 16 den Wert der Randkonzentration c_o auf eine reine Strontiumnitratlösung (gestrichelter Verlauf), so ergeben sich pro Gramm dieses Apatites (HA I) 31 mg Strontiumionen an der Oberfläche. Umgerechnet

auf reinen, strontiumfreien Hydroxylapatit sind das etwa 35 mg bzw. $2{,}4 \cdot 10^{20}$ Strontiumionen. Im Falle der reinen Strontiumnitrat-Außenlösung werden aber alle austauschbaren Calciumionen an der Apatitoberfläche durch Strontiumionen ersetzt, sodaß ein Gramm Hydroxylapatit (HA I) ebenfalls

$$N_o = 2{,}4 \cdot 10^{20}$$

austauschbare Calciumionen an der Kristalloberfläche besitzt.

Der Beitrag f einer Oberflächen-Elementarzelle zur gesamten Oberfläche errechnet sich aus den Gitterkonstanten a und c zu

$$f = a \cdot c . \qquad (19)$$

Nennt man nun allgemein die Zahl der austauschbaren Calciumionen einer solchen Elementarzelle n, so gilt für die spezifische Oberfläche F die Beziehung

$$F = \frac{N_o}{n} f , \qquad (20)$$

da N_o/n die Zahl der Elementarzellen an der Oberfläche eines Gramm Hydroxylapatites ist.

Mit den auf Seite 6 angegebenen Werten der Gitterkonstanten a = 9,44 Å, c = 6,95 Å, dem oben bestimmten N_o sowie der Abschätzung $2 < n < 4$, den unterschiedlichen Beitrag der Kristallstirnflächen können wir wiederum als vernachlässigbar klein betrachten, ergeben sich für die spezifische Oberfläche des Apatites HA I die Grenzen

$$40 < F < 79 \left[m^2/g\right].$$

Diese Abschätzung ist mit der kalorimetrisch bestimmten spezifischen Oberfläche von 73,3 m^2/g verträglich.

2). Ionenaustausch im Kristallinnern durch Diffusion über Gitterfehler.

Der zeitliche Verlauf der mittleren Konzentration $\bar{c}$ der Strontiumionen im Hydroxylapatit zeigt deutlich zwei Abschnitte: Einen raschen Anstieg während der ersten Stun-

den, der jedoch flacher als nach einem $\sqrt{t}$ -Gesetz verläuft, (vgl. die Abb. 10 - 14 und Abb. 22), und einen über mindestens 4 Tage sicher nachweisbaren sehr schwachen Anstieg. Ob für den ersten Anstieg (in Abb. 22 strich-punktiert) wenigstens während der ersten Stunde etwa das $\sqrt{t}$ -Gesetz gilt, kann wegen der Schwierigkeit der Messungen in diesem Zeitabschnitt nicht sicher gesagt werden, da die Diffusion bei der Entnahme der Proben zur Aktivitätsbestimmung weiterläuft.

Der nach einigen Stunden allein noch beobachtbare langsame Anstieg läßt sich gut durch ein $\sqrt{t}$ -Gesetz beschreiben. In den Abb. 10 - 14 ist der Verlauf der Geraden nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate ermittelt worden.

Trennt man graphisch diese beiden Anteile unter der sicher zutreffenden Annahme, daß der Mechanismus für den $\sqrt{t}$ -Verlauf schon zur Zeit t = 0 existiert (Abb. 22), so erhält man deutlich die beiden nebeneinander ablaufenden Diffusionsmechanismen: Einen nach wenigen Stunden zu einer Sättigung führenden und einen über lange Zeiten ablaufenden Diffusionsvorgang. Qualitativ gleiche Erscheinungen wurden von K n a p p w o s t und Mittarbeitern [15)18)] auch beim Ionenaustausch $OH^- \rightleftharpoons F^-$ am Hydroxylapatit gefunden.

Der rasche, zu $\sqrt{t}$ nicht lineare Anstieg der mittleren Strontiumionen-Konzentration im Hydroxylapatit läßt sich gut durch die Gleichung (17) des vorhergehenden Abschnittes beschreiben, wie ein Vergleich der Abbildungen 20 und 22 (strich-punktierter Verlauf) zeigt. Es besteht jedoch ein sehr wesentlicher Unterschied zwischen dem Verlauf des Diffusionsvorganges, wie er theoretisch durch Gleichung (17) gegeben wird, und den Ergebnissen unserer Versuche. Nach Gleichung (17) ist der Sättigungswert c_e unabhängig von der spezifischen Oberfläche des Apatites. Er wird nur um so später erreicht, je größer die Einzelkristalle, d.h. je kleiner die spezifische Oberfläche ist und umgekehrt. Bei allen unseren Versuchen finden wir da-

gegen, wenn wir den $\sqrt{t}$ -Anteil wie in Abb. 22 eliminieren, daß die Sättigungskonzentration für diesen Vorgang, bei gleicher Zusammensetzung der Außenlösung, für die einzelnen Apatite nicht die gleiche ist, sondern mit der spezifischen Oberfläche zunimmt. Wir nennen die auf diese Weise eintretende Sättigung $\bar{c}'$ die scheinbare Sättigung, da sie weit unter der thermodynamischen Gleichgewichtssättigung liegt.

Die Tatsache, daß der scheinbare Sättigungswert eine Funktion der spezifischen Oberfläche ist, kann nur so erklärt werden, daß der betrachtete Diffusionsvorgang im ungestörten Kristallinnern nicht ablaufen kann. Er erfolgt vielmehr allein über die von der Oberfläche aus zugänglichen Gitterfehler des Kristalls. Dies wird durch das Ergebnis des kurzen Versuches mit dem acht Stunden lang ausgekochten Apatit HA V (Abb. 15), dessen Einzelkristalle eher ideale Kristallform zeigen (Abb. 5), bestätigt. Obwohl dessen spezifische Oberfläche mit der des Apatits HA IV innerhalb der Meßgenauigkeit übereinstimmt, liegt der Sättigungswert bei einem um etwa 70 % geringeren Wert. Durch das lange Kochen wurde die Zahl der Leer- und Fehlstellen stark vermindert, was die geringere Diffusion zur Folge hat.

Die qualitativ richtige Beschreibung jedes einzelnen für sich betrachteten Diffusionsverlaufes durch die Gleichung (17) besagt jedoch nicht, daß damit alle Voraussetzungen für die Anwendbarkeit dieser Lösung der Diffusionsgleichung auf unsere Ergebnisse streng erfüllt sind. Einmal geben alle Lösungen der zweiten F i c k schen Gleichung (10), bei mehr oder weniger abgeänderten Randbedingungen, also anderen Kristallformen, wie Quadern oder Kugeln zum Beispiel, einen qualitativ ähnlichen zeitlichen Verlauf wieder. Zum andern zeigen in unsern Apatitsuspensionen die Einzelkristalle keineswegs einheitliche Gestalt und Größe. Die Annahme, die Kristalle besitzen die gleiche Form und zeigen nur eine bestimmte Größenverteilung, bedeutet, daß anstelle der Lösung (17) ein Integralausdruck tritt, der die Größenverteilung der

Einzelkristalle berücksichtigt. Schließlich ist es noch denkbar, daß die Diffusion anisotrop verläuft, insbesondere daß der Diffusionskoeffizient längs der c-Achse größer ist als der längs der andern Achsen, was eine verstärkte Diffusion durch die Stirnflächen der Kristalle zur Folge hätte. Aber auch in diesem Falle würde sich ein ähnlicher Diffusionsverlauf ergeben.

Trägt man die nach dem Schema der Abb. 22 graphisch ermittelten scheinbaren Sättigungswerte c der verschiedenen Apatite aus entsprechenden Versuchen (Abb. 10 - 14) gegen die spezifische Oberfläche F (oder gegen die für die Apatite bestimmte Benetzungsenthalpie) auf, so liegen die einzelnen $\bar{c}'$ Werte auf ähnlichen Kurven (Abb. 24 - 28) wie die $(c - \sqrt{t})$-Kurve (Abb. 20). Die Krümmung der Kur-

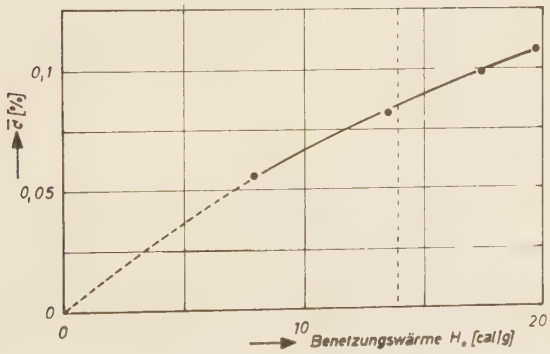


Abb. 24 Abhängigkeit der Konzentration $\bar{c}'$ von der spezifischen Oberfläche der Apatite (angegeben durch die gemessene Benetzungswärme) zur Bestimmung der "extrapolierten" scheinbaren Sättigungskonzentration nach Abb. 21. Verhältnis der Kationen der Außenlösung Sr^{++} : Ca^{++} = 1 : 9. (Die gestrichelte Gerade entspricht der Benetzungswärme $19{,}7/\sqrt{2}$.)

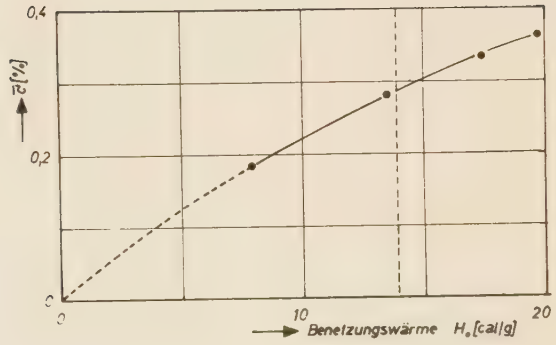


Abb. 25 Abhängigkeit der Konzentration $\bar{c}'$ von der spezifischen Oberfläche der Apatite (angegeben durch die gemessene Benetzungswärme) zur Bestimmung der "extrapolierten" scheinbaren Sättigungskonzentration nach Abb. 21. Verhältnis der Kationen der Außenlösung $Sr^{++} : Ca^{++} = 3 : 7$. (Die gestrichelte Gerade entspricht der Benetzungswärme $19{,}7/\sqrt{2}$.)

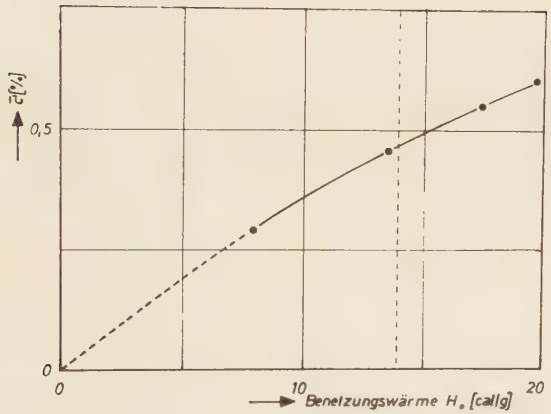


Abb. 26 Abhängigkeit der Konzentration $\bar{c}'$ von der spezifischen Oberfläche der Apatite (angegeben durch die gemessene Benetzungswärme) zur Bestimmung der "extrapolierten" scheinbaren Sättigungskonzentration nach Abb. 21. Verhältnis der Kationen der Außenlösung Sr^{++} : Ca^{++} = 1 : 1. (Die gestrichelte Gerade entspricht der Benetzungswärme 19,7/ $\sqrt{2}$.)

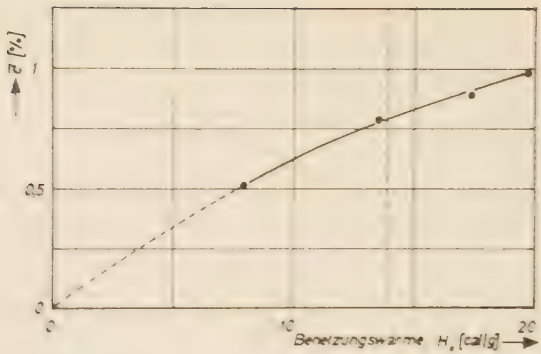


Abb. 27 Abhängigkeit der Konzentration $\bar{c}'$ von der spezifischen Oberfläche der Apatite (angegeben durch die gemessene Benetzungswärme) zur Bestimmung der "extrapolierten" scheinbaren Sättigungskonzentration nach Abb. 21. Verhältnis der Kationen der Außenlösung Sr^{++} : Ca^{++} : $\bar{}$: 3. (Die gestrichelte Gerade entspricht der Benetzungswärme 19,$\bar{}$/ $\sqrt{2}$.)

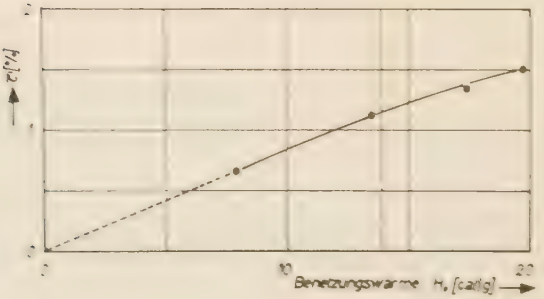


Abb. 28 Abhängigkeit der Konzentration $\bar{c}'$ von der spezifischen Oberfläche der Apatite (angegeben durch die gemessene Benetzungswärme) zur Bestimmung der "extrapolierten" scheinbaren Sättigungskonzentration nach Abb. 21. Verhältnis der Kationen der Außenlösung Sr^{++} : Ca^{++} = 9 : 1. (Die gestrichelte Gerade entspricht der Benetzungswärme 19,7/ $\sqrt{2}$.)

ven weist auf einen Sättigungswert hin, der mit zunehmender spezifischen Oberfläche erreicht wird. Wenden wir daher versuchsweise die im vorangehenden Abschnitt besprochene Methode zur Bestimmung dieses "extrapolierten" scheinbaren Sättigungswertes an, indem wir also nicht $\sqrt{t}$ sondern F als Variable wählen, so erhalten wir in Abhängigkeit von der Zusammensetzung der Außenlösung folgendes Diagramm:

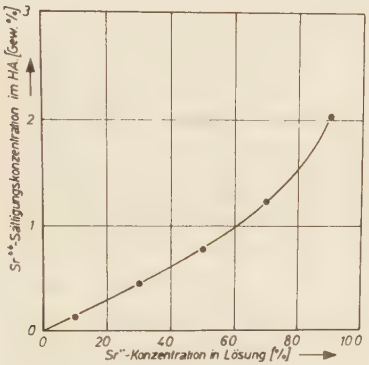


Abb. 29 Abhängigkeit der nach Abb. 21 und 22 ermittelten "extrapolierten" scheinbaren Sättigungskonzentration von der Zusammensetzung der Außenlösung.

Die Anwendbarkeit der genannten Methode zur Bestimmung dieser Sättigungswerte aus unseren Meßwerten läßt sich zwar nicht zwingend beweisen, doch lassen sich aus den Kurven der Abb. 24 bis 28 Grenzwerte abschätzen, die von den berechneten (Abb. 29) nicht stark abweichen. Die so ermittelten Werte können keinesfalls dem thermodynamischen Gleichgewicht entsprechen. Sie stellen viel zu kleine Werte dar, die offenbar von der Zahl der von der Oberfläche aus zugänglichen Gitterfehler im Hydroxylapatit abhängen. Deren Zahl ist bei unseren Apatiten nun wiederum viel zu klein,

als daß eine Diffusion über diese Gitterfehler zu einem Zustand führen könnte, der dem thermodynamischen Gleichgewicht schon nahe kommt.

Die angenäherte Bestimmung der thermodynamischen Gleichgewichtskonzentrationen aus unseren Meßergebnissen gelingt jedoch auf andere Weise: Denkt man sich an Hydroxylapatiten von wesentlich größeren spezifischen Oberflächen als den vorliegenden Austauschversuche wie auf Seite 23 ff durchgeführt, so würde der Anteil der Strontiumionen, die an der Apatitoberfläche ausgetauscht würden, den Anteil der im Kristallinnern austauschbaren Ionen mit zunehmender spezifischer Oberfläche immer mehr überwiegen. Schließlich würde bei einem hypothetischen Apatit, dessen spezifische Oberfläche so groß ist, daß alle Calciumionen an der Oberfläche liegen, bereits der Oberflächenaustausch zum thermodynamischen Gleichgewichtszustand führen. Die dabei gemessene Randkonzentration wäre also gleich der Gleichgewichtskonzentration.

Auch für einen realen Apatit läßt sich aus der direkt meßbaren Randkonzentration die thermodynamische Gleichgewichtskonzentration angenähert berechnen. Die Abb. 16 und 17 zeigen, daß die Randkonzentration c_o und die mittlere Konzentration $\bar{c}$ der während 30 Stunden in das Kristallinnere eindiffundierten Strontiumionen dieselbe charakteristische Abhängigkeit von der Zusammensetzung der Außenlösung aufweisen. Das heißt aber, daß sich sowohl bei der Austauschadsorption an der Kristalloberfläche als auch bei der Diffusion über Gitterfehler ins Kristallinnere zwischen den konkurrierenden Strontium- und Calciumionen die gleiche Verteilung einstellt. Wir können also annehmen, daß auch im thermodynamischen Gleichgewicht im Kristallinnern angenähert die gleiche Verteilung zwischen Strontium- und Calciumionen vorliegt wie an der Kristalloberfläche. In Abhängigkeit von der Zusammensetzung der Außenlösung wird deshalb die thermodynamische Gleichgewichtskonzentration einen der Randkonzentration ähnlichen Verlauf zeigen. Wegen der lückenlosen Mischkristallbildung [13)14)] muß dabei der reinen $Sr(NO_3)_2$-Lösung der reine Strontiumapatit entsprechen.

Für die thermodynamische Gleichgewichtskonzentration c_e ergeben sich dann die in Abb. 30 für verschiedene Zusammensetzung der Außenlösung wiedergegebenen Werte. Zum Vergleich hierzu zeigt die Abb. 31 das Zustandsdiagramm des Strontium-Calcium-Apatites, das R. L. C o l l i n [14] röntgenographisch aus gefälltem Strontium-Calciumapatit bestimmt hat. Zieht man alle Voraussetzungen in Betracht, die wir machen mußten, um zum obigen Ergebnis zu kommen, so darf man sagen, daß die Übereinstimmung beider Resultate recht gut ist.

Auffallend ist, daß das Gleichgewicht deutlich auf der Seite des Calciums liegt. Ein Vergleich dieser Werte mit denen, die wir aus der Diffusion im Kristallinnern näherungsweise abgeschätzt haben (Abb. 29), zeigt, daß die Diffusion über Gitterfehler zu einem Strontiumgehalt im Hydroxylapatit führt, der mehr als eine Zehnerpotenz unter dem Gleichgewichtswert liegt. (1 Gewichtsprozent Strontium im Apatit entspricht bei geringen Konzentrationen etwa 1,15 Atomprozenten, bezogen auf die Calciumionen.)

Für die so bestimmte Gleichgewichtskonzentration gelten die gleichen Beziehungen bezüglich der Temperatur- und Konzentrationsabhängigkeit wie für die Randkonzentration. Sie ist im Bereich T = 298 ^{o}K - 328 ^{o}K innerhalb unserer Meßgenauigkeit von der Temperatur unabhängig.

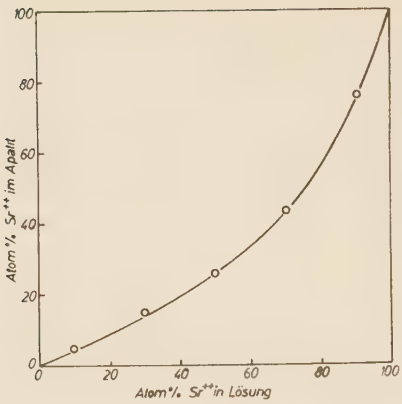


Abb. 30 Abhängigkeit der aus der gemessenen Randkonzentration abgeleiteten thermodynamischen Gleichgewichtskonzentration von der Zusammensetzung der Außenlösung

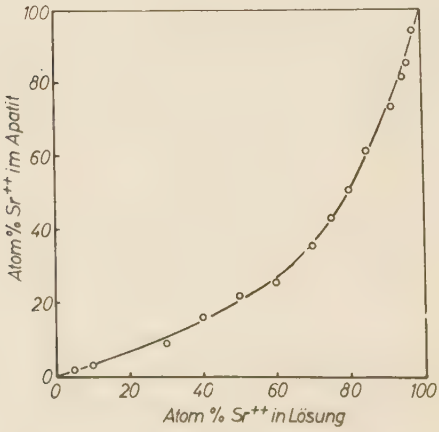


Abb. 31 Atomprozent Strontium im Apatit in Abhängigkeit von dem Strontiumgehalt der Ausgangslösung (nach Collin [14]).

Für die Diffusion über Gitterfehler können wir auf Grund der auf Seite 43 abgeleiteten Beziehungen den Diffusionskoeffizienten D berechnen. Beim Vergleich des Diffusionsverlaufes in gleichen Apatiten aber bei verschiedener Zusammensetzung der Außenlösung (Abb. 10 - 14) fällt auf, daß mit abnehmendem Strontiumgehalt in der Außenlösung die Zeitdauer des raschen Anstiegs der mittleren Strontiumionenkonzentration abnimmt. Dies rührt von der Abhängigkeit des Diffusionskoeffizienten D von der Konzentration der Strontium-, sowie von der Konzentration der bei der Diffusion konkurrierenden Calciumionen her. Auf Grund der oben angegebenen Beziehung errechnen sich die in Tabelle V wiedergegebenen Werte der Diffusionskoeffizienten D für verschiedene Zusammensetzungen der Außenlösung:

Tabelle V

$Sr^{++} : Ca^{++}$	1:9	3:7	1:1	7:3	9:1
$D \times 10^{17}\,[cm^2/s]$	4,6	2,0	1,8	1,5	1,6

$T = 298\ ^{o}K$, $C_{ges.} = C_{Sr^{++}} + C_{Ca^{++}} = 0{,}05$ molar

Die Konzentrationsabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten, die sich letzlich durch Anwendung der Gleichung (17) auf unsere Meßergebnisse ergab, bedeutet rückwirkend, daß jene Gleichung den Diffusionsverlauf gar nicht exakt wiedergeben kann, da die Voraussetzung eines konstanten Diffusionskoeffizienten nicht erfüllt ist. Deshalb können die Werte der Tabelle V nur größenordnungsmäßig richtig sein.

3). Umkristallisation an der Kristalloberfläche

Nach Erreichen des Endzustandes der Diffusion über Gitterfehler konnten wir eine weitere, langsame Zunahme der Strontiumionenkonzentration im Hydroxylapatit feststellen (Abb. 10 - 14), die wir andern Reaktionsmechanismen zuordnen müssen. Dieser Effekt trägt zum gesamten Ionenaustausch in Meßzeiten von wenigen Tagen im Vergleich zur Diffusion über Gitterfehler nur sehr wenig bei. Er kann von diesem nur numerisch oder graphisch (Abb. 22) getrennt werden. Gegen die Wurzel aus der Zeit aufgetragen, ergibt sich eine lineare Zunahme der mittleren Strontiumionenkonzentration im Apatit, jedoch kann der Effekt nicht sehr genau erfaßt werden.

Besonders aus den Abb. 12 und 14 erkennt man, daß diese langsame Zunahme der Strontiumionenkonzentration im Apatit mit zunehmendem Strontiumgehalt der Außenlösung stark anwächst. Dagegen zeigt sich keine oder nur eine geringe Abhängigkeit von der spezifischen Oberfläche der Apatite und der Konzentration der bereits über Gitterfehler ins Kristallinnere eindiffundierten Strontiumionen. Deshalb müssen wir eine Diffusion über Platzwechselmechanismen im ungestörten Kristall ausschließen, denn in diesem Falle müßten die Steigungen im $\bar{c} - \sqrt{t}$ -Diagramm etwa proportional der spezifischen Oberfläche sowie der durch Diffusion über Gitterfehler in dem Kristall vorhandenen Strontiumionen sein. Ein Platzwechsel der Ionen ist auch aus energetischen Gründen bei einer Temperatur von 298 °K im Apatitgitter nicht zu erwarten [34)39)40)].

Für das langsame Ansteigen der Konzentration der Strontiumionen im Apatit müssen wir daher annehmen, daß sie im wesentlichen eine Folge der Umkristallisation an der Kristalloberfläche ist. Da die kleineren Kristalle eine größere Löslichkeit besitzen als die größeren, findet dabei ein Transport der Ionen von der Oberfläche der kleinen Teilchen zur Oberfläche der großen statt [41)], wo sie auf normalen Gitterplätzen eingebaut werden.

Nach der S t r a n s k i schen Theorie des Kristallwachstums [42] kann dieser Einbau jedoch nur an Netzebenenkanten erfolgen. Bei idealen Apatitkristallen sind dies die Kanten zwischen der Mantel- und den Stirnflächen, deren Länge bei einheitlichen Kristallen der Wurzel aus der spezifischen Oberfläche proportional ist. Übertragen wir dies auf unsere Apatitkristalle, so können wir näherungsweise ausrechnen, daß sich dann die entsprechenden Steigungen bei den Apatiten HA I und HA IV wie $\sqrt{19,7} : \sqrt{7,9}$ also etwa wie 1,6 : 1 verhalten müssen. Bei der gegebenen Meßgenauigkeit ist dies durchaus möglich, wenn auch experimentell nicht exakt zu beweisen.

Eine wesentliche Stütze dafür, daß eine Umkristallisation auftritt, erblicken wir darin, daß durch achtstündiges Kochen des Apatites HA I der Apatit HA V mit einer etwa 2 1/2 mal kleineren spezifischen Oberfläche, also etwa viermal größerem Volumen der Einzelkristalle entstand (Seite 6). Bei unserer Versuchstemperatur von 25 °C wird dieser Vorgang zwar wesentlich langsamer verlaufen, er wird aber sicher vorhanden sein.

Calcium- bzw. Strontiumionen sind an der Oberfläche ausreichend vorhanden. Dagegen müssen die Phosphat- und Hydroxylionen erst aus der Lösung an eine Netzebenenkante herandiffundieren. Deren Konzentration in der Lösung ist aber wegen der geringen Löslichkeit des Hydroxylapatites sehr gering, ihre Diffusion an geeigneten Stellen der Apatitoberfläche wird also zeitbestimmend für die Geschwindigkeit der Umkristallisation sein.

Zusammenfassung

An synthetischen Hydroxylapatiten verschiedener Kristallgröße wurde die Kinetik des Ionenaustausches Calcium - Strontium aus Strontium-Calciumnitratlösungen verschiedener Zusammensetzung untersucht. Dieser Austausch erfolgt nach drei kinetisch unterscheidbaren Reaktionsmechanismen. Da zum Nachweis der ausgetauschten Strontiumionen die Außenlösungen mit Sr-85 radioaktiv markiert waren, ließ sich der Anteil der Austauschadsorption an der Apatitoberfläche von dem Anteil der Reaktionen im Kristallinnern auch experimentell trennen.

Der Austausch an der Oberfläche, der den Festkörperreaktionen vorgelagert ist, erfolgt so rasch, daß er deren kinetischen Verlauf nicht beeinflussen kann, da die Festkörperreaktionen ungleich langsamer ablaufen. Dagegen ist der Austauschgrad an der Oberfläche und nicht die Konzentration in der Lösung für die ins Kristallinnere eindiffundierende Strontiummenge allein maßgebend. Aus der Zahl der an der Apatitoberfläche adsorbierten Strontiumionen ließ sich die Größe der spezifischen Oberfläche abschätzen. Das Ergebnis ist mit dem mittels der G i b b s - H e l m h o l t z schen Gleichung für Oberflächenreaktionen aus der Wärmetönung bei Benetzung mit Wasser errechneten Wert verträglich.

Die Reaktionen im Kristallinnern laufen über zwei verschiedene Mechanismen ab. Während der ersten Versuchsstunden überwiegt die Diffusion über Gitterfehler des Apatits. Je nach der Größe der Einzelkristalle und der Konzentration der Strontiumionen in der Außenlösung erreicht sie nach etwa 3 bis 15 Stunden scheinbare Sättigungswerte. Dieser Diffusionsmechanismus läßt sich theoretisch gut fundieren und deshalb von der anderen Festkörperreaktion, die gleichzeitig abläuft, leicht trennen. Die errechneten Diffusionskoeffizienten erweisen sich als konzentrationsabhängig.

Neben der Diffusion der Strontiumionen über Gitterfehler läuft noch ein Umkristallisationsvorgang an der Apatitoberfläche ab. Dabei werden Strontium- und Calciumionen aus der Lösung auf normalen Gitterplätzen eingebaut. Geschwindigkeitsbestimmend für diesen Vorgang ist die Diffusion der Phosphat- und Hydroxylionen aus der Lösung an die Wachstumsstellen an der Apatitoberfläche. Die Umkristallisation erfolgt sehr langsam. Auch nach einer Versuchszeit von vier Tagen konnte keine Andeutung für ein Erreichen eines Abschlusses festgestellt werden.

Eine durch Platzwechselvorgänge ermöglichte Diffusion im Kristallinnern konnte nicht nachgewiesen werden. Sie ist auch bei der Versuchstemperatur von 298 ^{o}K in einem derartigen Ionengitter nicht zu erwarten.

Über diese Festkörperreaktionen wird bei der Versuchstemperatur von 298 ^{o}K in einem Zeitraum von vier Tagen die thermodynamische Gleichgewichtskonzentration der Strontiumionen im Hydroxylapatit nicht erreicht. Diese läßt sich aus der Zahl der an der Apatitoberfläche adsorbierten Strontiumionen angenähert berechnen. Sie stimmt mit der von C o l l i n direkt gemessenen gut überein.

Alle Versuche in Lösungen mit verschiedenen Zusammensetzungen bezüglich der Calcium- und der Strontiumionen zeigten, daß die Calciumionen gegenüber den Strontiumionen sowohl bei der Adsorption an der Kristalloberfläche als auch bei den Festkörperreaktionen im Apatitinnern bevorzugt eingebaut werden.

Literaturverzeichnis

1)	M. Mehmel,	Z.Krist. 75, 323 (1930) Z.phys.Chem. A 15, 223 (1931)
2)	St. Naray-Szabó,	Z.Krist. 75, 387 (1930)
3)	S.B. Hendricks, M.E. Jefferson, V.N. Mosley,	Z.Krist. 81, 352 (1932)
4)	C.A. Beevers, D.B. Mc Intyre,	Min.Mag. 27, 254 (1945)
5)	W. Klemm,	Angew.Chem. 66, 468 (1954)
6)	A. Carnot,	Chem.Rev. 122, 1375 (1896)
7)	G. Chaudron, R. Wallaeys,	Bull.Soc.Chim. 16, 1310 (1949)
8)	R. Wallaeys, G. Chaudron,	Compt.Rend. 230, 1867 (1950) Compt.Rend. 231, 355 (1950)
9)	E. Hayek,	Z.Naturf. 10 b, 420 (1955)
10)	R. Klement,	Z.anorg.allg.Chem. 242, 215 (1939)
11)	W. Rathje,	Ber. 74, 342 (1941)
12)	G. Lagergrön, D. Carlström,	Acta chem.Scand. 11, 545 (1947)
13)	E. Hayek, H. Petter,	Mh.Chem. 91, 356 (1960)
14)	R. Collin,	J.Am.Chem.Soc. 81, 5275 (1959)
15)	H. Sick,	Dipl.Arbeit Tübingen (1957)
16)	M. Bohne,	Inaug.-Dissert., Tübingen (1957)
17)	J. Fecht,	Inaug.-Dissert., Tübingen (1957)
18)	H. Buchenhofer,	Inaug.-Dissert., Tübingen (1960)
19)	W.H. Mac Intyre, J.W. Hammond,	Ind.Eng.Chem. 30, 160 (1948)
20)	W. Rietzler, W. Walcher	Kerntechnik, Teubner, Stuttgart (1958)
21)	R. Berthold, O. Vaupel	Atomwirtschaft II, 3 (1957)
22)	International Comission on Radiological Protection	Brit. J. Radiol., 24, 46 (1951)
23)	M. F. Neuman, M.W. Neuman	Chem.Rev. 53, 2 (1953)

24) Landolt-Börnstein — Phys.Chem.Tabellen 2. Erg.Bd., 5. Auflg., Springer, Berlin (1930)

25) H. Strunz, — Mineralogische Tabellen, Geest u. Portig, Leipzig (1957)

26) E. Landt, — Koll.Z. 135, 91 (1954)

27) W.D. Harkins, G. Jura, — J.Am.Chem.Soc. 66, 1362 (1944)

28) S. Brunauer, P.H. Emmett, E. Teller, — J.Am.Chem.Soc. 60, 309 (1938)

29) Radioactive Materials, — Isotope Division Harwell (1957)

30) N. Feather, — Phys.Rev. 35, 1559 (1930)

31) W.C. Elmore, M. Sands, — Electr. experim. Technics, Mc Graw-Hill, N.Y. (1949)

32) Valvo-Handbuch, — Spezialröhren (1960)

33) R. Kretzmann, — Schaltungsbuch der industr. Elektronik Verl.f.Radio-Foto-Kinotechnik, Berlin (1955)

34) W. Jost, — Diffusion in Solids, Liquids, Gases, Acad. Press Inc., N.Y. (1952)

35) Jahnke-Emde, — Tafeln höherer Funktionen, Teubner, Leipzig, 4. Aufl. (1948)

36) L. Boltzmann, — Ann. Phys. 53, 960 (1894)

37) R. Griessbach, — Austauschadsorption in Theorie und Praxis, Akademie-Verlag, Berlin (1957)

38) G. Kortüm, — Einführung in die chemische Thermodynamik, Vandenhoeck & Rupprecht, Göttingen, 3. Aufl. (1960)

39) W. Seith, — Diffusion in Metallen, Springer, Berlin, 2. Aufl. (1955)

40) K. Haufe — Reaktionen in und an festen Stoffen, Springer, Berlin, (1955)

41) C. Wagner — Z. Elektrochem. 65, 581 (1961)

42) B. Honigmann — Gleichgewichts- und Wachstumformen von Kristallen, D. Steinkopf, Darmstadt (1958)

Lebenslauf

Am 24. September 1925 wurde ich als Sohn des Maurermeisters Karl Ehret und seiner Ehefrau Sofie geb. Bechtold in Freiburg/Brsg. geboren. Dort besuchte ich auch die Volksschule von 1932 bis 1939 und die Oberschule I von 1939 bis 1943.

Im Mai 1943 wurde ich zum Wehrdienst einberufen, geriet bei Kriegsende in russische Kriegsgefangenschaft, aus der ich erst im Juli 1947 entlassen wurde. Ich besuchte wiederum die Oberschule I in Freiburg/Brsg., die ich 1948 mit abgeschlossener Reifeprüfung verließ.

Im Wintersemester 1948/49 begann ich an der Universität in Freiburg/Brsg. mit dem Studium der Physik und legte dort im September 1955 die Diplom-Hauptprüfung für Physik ab.

Von Juni 1955 bis Dezember 1957 war ich im Laboratorium Prof. Dr. R. Berthold in Wildbad/Schwarzwald als wissenschaftlicher Mitarbeiter tätig. Anschließend trat ich in das Institut für Physikalische Chemie der Universität Tübingen, Abteilung Prof. Dr. A. Knappwost, ein und widmete mich bald danach den Aufgaben dieser Arbeit. Im Sommersemester 1958 und im Wintersemester 1958/59 war ich an der Universität Tübingen immatrikuliert.

Meine akademischen Lehrer waren in Freiburg/Brsg. die Prof. Dres. A. Faessler, W. Gentner, H. Hönl, P. Jensen, W. Maier, H. Staudinger und in Tübingen die Prof. Dres. A. Knappwost, G. Kortüm und H. Siedentopf.

Seit April 1961 bin ich Verwalter einer Assistentenstelle im Institut für Physikalische Chemie der Universität Hamburg.

Adolf Ehret